
Untersuchung der lokalen und langreichweitigen Wasserdynamik in eingeschränkten Geometrien

Investigation of Local and Long-Range Water Dynamics in Confinement

Vom Fachbereich Physik der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation von Dipl.-Phys. Max Weigler aus Jugenheim

1. Gutachten: Prof. Dr. Michael Vogel
2. Gutachten: Prof. Dr. Gerd Buntkowsky

Tag der Einreichung: 19.11.2019
Tag der mündlichen Prüfung: 22.01.2020

Darmstadt 2020 — D17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Physik
Institut für Festkörperphysik
AG Vogel

Weigler, Max

Untersuchung der lokalen und langreichweitigen Wasserdynamik in eingeschränkten Geometrien

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Dissertation im Jahr 2020 veröffentlicht auf TUprints,
E-Publishing-Service der TU Darmstadt
<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

Tag der mündlichen Prüfung: 22.01.2020

Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:
Namensnennung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>

Zusammenfassung

Trotz langjähriger intensiver Forschung an Wasser sind nach wie vor viele physikalische Eigenschaften dieser außergewöhnlichen Flüssigkeit unverstanden. Für Wasser werden zahlreiche Anomalien hinsichtlich thermodynamischer und dynamischer Eigenschaften beobachtet, welche beim Herunterkühlen besonders deutlich hervortreten. Hinweise für die Ursachen dieser Anomalien werden im tief unterkühlten Temperaturbereich zwischen 150 K und 235 K, dem sogenannten „*no man's land*“ vermutet, in welchem Wasser stets im kristallinen Zustand vorliegt. Aus diesem Grund sind experimentelle Untersuchungen in diesem Bereich von fundamentaler Bedeutung. Es wird ausgenutzt, dass die Schmelztemperatur innerhalb nanoskopischer Geometrien deutlich herabgesenkt werden kann, sodass es möglich ist die Eigenschaften von flüssigem Wasser innerhalb des „*no man's land*“ zu studieren. Als *Confinement* wurden bereits in vorangegangenen Arbeiten mesoporöse Silikamaterialien mit unterschiedlichen Porendurchmessern verwendet. Nach Eintreten von partieller Kristallisation im Poreninneren bleibt ein gewisser Wasseranteil an den Grenzflächen im flüssigen Zustand, welcher weiterhin für Untersuchungen im unterkühlten Temperaturbereich zugänglich ist. Es wurde für unterschiedliche Systeme mit Wasser ein Übergang in der Temperaturabhängigkeit der lokalen Dynamik in der Nähe von 220 K beobachtet. Nach wie vor wird kontrovers diskutiert, ob der Übergang eine charakteristische Eigenschaft von Wasser darstellt, oder dieser lediglich durch die geometrische Einschränkung verursacht wird. Es ist somit unklar, inwieweit die Beobachtungen für solche Systeme relevant für die Eigenschaften von unterkühltem *Bulk*-Wasser sind, weshalb es von fundamentaler Bedeutung ist, charakteristische Wassereigenschaften von generellen *Confinement*-Effekten zu unterscheiden.

Um den Einfluss der *Confinement*-Größe auf die Dynamik zu studieren, wurde in dieser Arbeit Wasser in Silikaporen MCM-41 und SBA-15 untersucht, deren Porendurchmesser systematisch von 2,1 nm bis 9,4 nm variiert wurde. Außerdem wurden Anzeichen gesucht, ob für Wasser im *Confinement* bei Temperaturen unterhalb des Übergangs die strukturelle α -Relaxation oder ein rein lokaler Sekundärprozess beobachtet wird. Neben der Forschung an reinem Wasser in Silikaporen, wurde ebenfalls die Dynamik von Wasser-Glycerin-Mischungen mit unterschiedlicher Wasserkonzentration in Silikaporen sowie im *Bulk* untersucht. Darüber hinaus fanden Studien an einer Wasser- ϵ -Polylysine-Lösung statt. Unterschiedliche Methoden der *kernmagnetischen Resonanz* und der *dielektrischen Spektroskopie* wurden verwendet, um die Dynamik in einem breiten Temperaturbereich zu studieren. Durch Kombination verschiedener ^2H -NMR-Experimente und DS wurde die lokale Reorientierungsdynamik über etwa zwölf Größenordnungen bestimmt. Zusätzlich fanden Untersuchungen der langreichweitigen Translationsbewegung mit Hilfe von ^1H - und ^2H -NMR-Diffusometrie in hohen *statischen Feldgradienten* statt. Für alle untersuchten Porendurchmesser wurde bei einer Temperatur von etwa 220 K eine Änderung in der Dynamik von einem fragilen bei hohen zu einem starken Verhalten bei tiefen Temperaturen beobachtet. Es wurde gezeigt, dass die Dynamik über den gesamten Temperaturbereich näherungsweise unabhängig vom Porendurchmesser ist, selbst wenn der zugängliche Porenraum durch

partielle Kristallisation deutlich reduziert wurde. Außerdem wurde beobachtet, dass die lokale Reorientierungsdynamik in Silikaporen der von *Bulk*-Wasser für Temperaturen oberhalb und unterhalb des „*no man's land*“ ähnelt. Zudem gibt es Hinweise darauf, dass die beobachtete Dynamik auch unterhalb des Übergangs nach wie vor für einen Austausch von Wassermolekülen in unterschiedlichen lokalen Umgebungen sorgt, sodass diese keinen rein lokalen Sekundärprozess darstellt. Außer lediglich einer erhöhten Heterogenität fanden sich keine *Confinement*-Effekte für die Dynamik der Wasser-Glycerin-Mischungen. Eine ähnliche Wasserdynamik wie in Silikaporen wurde auch im Fall der untersuchten Wasser- ϵ -Polylysin-Lösung beobachtet. Für dieses System wurde ebenfalls die Dynamik eines weiteren Prozesses bestimmt, welcher einer kollektiven Bewegung von ϵ -Polylysin und Wasser zugeschrieben wird. Die Studie der langreichweitigen Translationsbewegung zeigte, dass die Diffusion von Wasser innerhalb der Silikaporen deutlich langsamer ist als im *Bulk*. Mit Verringern des Porendurchmessers, ergaben sich systematisch kleinere Diffusionskoeffizienten. Für die langreichweitige Translation zeigt sich im Gegensatz zur lokalen Reorientierung kein Übergang in der Temperaturabhängigkeit. Die Diffusionskoeffizienten folgen dagegen über den gesamten Temperaturbereich jeweils einem *Arrhenius-Gesetz*. Der Vergleich der Rotations- und Translationsdynamik spricht dafür, dass in der Nähe der Silikawände die lokale Reorientierung von der langreichweitigen Diffusion entkoppelt. Für alle untersuchten Systeme zeigten sich eher schwache *Confinement*-Effekte in Hinsicht auf lokale Reorientierungen. Der dynamische Übergang konnte ausschließlich im Fall von Wasser beobachtet werden und zeigte sich unabhängig von Porengröße. Aufgrund dieser Befunde wird angenommen, dass dieser Übergang nicht alleine durch *Confinement*-Effekte verursacht sein kann. Alternativ wird in Betracht gezogen, dass bei tiefen Temperaturen fluktuierende eisartige Strukturen mit flüssigkeitsähnlichen Strukturen koexistieren könnten. Der Übergang ist dann möglicherweise auf eine Änderung von einem strukturell homogenen Zustand zu einem Zustand mit sehr lokaler Heterogenität zurückzuführen.

Abstract

Despite many years of intensive research on water, many physical properties of this extraordinary liquid are still not understood. For water, numerous anomalies in terms of thermodynamic and dynamic properties are observed, which emerge particularly clearly upon cooling. Evidence for the cause of these anomalies is suspected in the deeply supercooled temperature regime between 150 K and 235 K, the so-called „no man’s land“, in which water is always in the crystalline state. For this reason, experimental investigations in this regime are of fundamental importance. It is exploited that the melting temperature within nanoscopic geometries can be reduced significantly, so that it is possible to study the properties of liquid water within the „no man’s land“. Mesoporous silica materials with different pore diameters have already been used in previous work as Confinement. After the occurrence of partial crystallization in the interior of the pore, at the interfaces a certain amount of water remains in the liquid state, which is still accessible for investigations in the subcooled temperature range. For different systems with water a transition in the temperature dependence of local dynamics near 220 K has been observed. It is still controversial whether the transition is a characteristic property of water, or this is only caused by the geometric constraint. It is therefore unclear to what extent the observations for such systems are relevant to the properties of supercooled bulk water, so it is of fundamental importance to distinguish characteristic water properties from general confinement effects.

In order to study the influence of the size of the confinement on the dynamics, in this work water in silica pores MCM-41 and SBA-15 was examined, whose pore diameter was systematically varied from 2.1 nm to 9.4 nm. In addition, it was searched for evidences whether the structural α -relaxation or a mere local secondary process is observed for water in confinement at temperatures below the transition. In addition to the research on pure water in silica pores, the dynamics of water-glycerol mixtures with different water concentrations in silica pores and bulk were also investigated. In addition, studies on a water ϵ -polylysine solution took place. In order to study the dynamics in a broad temperature range, different methods of nuclear magnetic resonance and dielectric spectroscopy were used. By combining various ^2H NMR experiments and DS, the local reorientation dynamics was determined over about twelve orders of magnitude. In addition, long-range translational motion studies were performed using ^1H and ^2H NMR diffusometry in strong static field gradients. For all investigated pore diameters at a temperature of about 220 K a change in the dynamics from a fragile at high to a strong behavior at low temperatures was observed. It has been shown that the dynamics over the entire temperature range is approximately independent of the pore diameter, even if the accessible pore space was significantly reduced by partial crystallization. It has also been observed that the local reorientation dynamics in silica pores are similar to those of bulk water for temperatures above and below the „no man’s land“. There are also indications that the observed dynamics still ensure an exchange of water molecules in different local environments even below the transition, so that this is not a mere local secondary process. Apart from an increased heterogeneity, no Confinement effects for the dynamics of the water-glycerin mixtures were found. In the

case of the investigated water ϵ -polylysine solution, a water dynamics similar to that in silica pores was observed. The dynamics of another process was also determined for this system, which is attributed to a collective motion of ϵ -Polylysin and water. The study of the long-range translational motion showed that the diffusion of water inside the silica pores is significantly slower than in bulk. As the pore diameter decreased, systematically smaller diffusion coefficients were obtained. In contrast to local reorientation, there is no transition in temperature dependence for long-range translation. The diffusion coefficients, however, follow an Arrhenius law over the entire temperature range. The comparison of rotational and translational dynamics suggests that in the vicinity of the silica walls local reorientation is decoupled from long-range diffusion. For all investigated systems rather weak confinement effects with respect to local reorientations were shown. The dynamic transition was observed only in the case of water and was independent of pore size. Based on these findings, it is assumed that this transition not be caused only by confinement effects. Alternatively, it is considered that at low temperatures. The transition may then be due to a change from a structurally homogeneous state to a state with very local heterogeneity.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	7
Abbildungsverzeichnis	10
1 Einleitung	11
2 Molekulardynamik unterkühlter Flüssigkeiten	14
3 Eigenschaften von unterkühltem Wasser	26
4 Flüssigkeiten im <i>Confinement</i>	34
4.1 Glycerin im <i>Confinement</i>	35
4.2 Wasser im <i>Confinement</i>	36
4.3 Wasser- ϵ -Polylysin-Lösungen	38
4.4 Wasserdynamik in mesoporösen Silikamaterialien	39
5 Experimentelle Methoden	44
5.1 <i>Dynamische Differenzkalorimetrie</i> (DSC)	44
5.2 <i>Dielektrische Spektroskopie</i>	45
5.3 <i>Kernmagnetische Resonanz</i>	47
5.3.1 Kernspin und Magnetisierung	48
5.3.2 Wechselwirkungen	49
5.3.3 <i>Spin-Spin-</i> und <i>Spin-Gitter-Relaxation</i>	57
5.3.4 <i>Linienformanalyse</i> von ^2H -1D-Spektren	62
5.3.5 ^2H -stimulierte-Echo-Experimente	68
5.3.6 <i>Statische Feldgradienten</i>	73
6 Experimentelle Details	76
6.1 Mesoporöse Silikamaterialien	76
6.1.1 Charakterisierung der Silikamaterialien	76
6.1.2 Probenpräparation	80
6.2 Messaufbauten	82
6.3 Durchführungen	84
7 Ergebnisse	86
7.1 Phasenverhalten von Wasser in Silikaporen	86
7.2 Reorientierungsdynamik von Wasser in Silikaporen	88
7.2.1 ^2H -SGR für Wasser in Silikaporen	88
7.2.2 ^2H -LFA für Wasser in Silikaporen	96
7.2.3 ^2H -STE an Wasser in Silikaporen	105
7.2.4 DS an Wasser in Silikaporen	108
7.2.5 Reorientierungskorrelationszeiten	110
7.3 Selbstdiffusion von Wasser in Silikaporen	114

7.4	Reorientierungsdynamik einer Wasser-Polylysin-Lösung	121
7.4.1	^2H -SGR für eine Wasser-Polylysin-Lösung	121
7.4.2	^2H -Spektren der Wasser-Polylysin-Lösung	126
7.4.3	^2H -STE der Wasser-Polylysin-Lösung	128
7.4.4	^1H -Spektren der Wasser-Polylysin-Lösung	132
7.4.5	Peak-Korrelationszeiten der Wasser-Polylysin-Lösung	134
7.5	Glycerindynamik in Silikaporen	137
7.5.1	^2H -SGR für Glycerin(D5) in MCM-41	137
7.5.2	^2H -STE-Experimente an Glycerin(D5) in MCM-41	138
7.5.3	DS an Glycerin(D5) in MCM-41	142
7.5.4	Reorientierungskorrelationszeiten für Glycerin(D5) in MCM-41 .	143
7.6	Reorientierungsdynamik von Glycerin-Wasser-Mischungen in MCM-41 .	145
7.6.1	^2H -SGR für Glycerin-Wasser-Mischungen in MCM-41	145
7.6.2	^2H -STE-Experimente an Glycerin-Wasser-Mischungen in MCM-41	147
7.6.3	DS an Glycerin-Wasser-Mischungen in MCM-41	150
7.6.4	Korrelationszeiten für Wasser-Glycerin-Mischungen in MCM-41 .	151
7.7	Diskussion	158
8	Zusammenfassung	165
	Literatur	169
	eigene Publikationen	186
	Lebenslauf	187

Abkürzungsverzeichnis

1D	eindimensional	62
ASW	amorphous solid water	29
BJH	Barrett-Joyner-Halenda	78
BPP	Bloembergen-Purcell-Pound	16
CC	Cole-Cole	17
CD	Cole-Davidson	17
CRR	cooperative rearranging regions	23
CYCLOPS	cyclically ordered phase sequence	85
DAMARIS	Darmstadt Magnetic Resonance Instrumentation Software	83
DMSO	Dimethylsulfoxid	22
DS	Dielektrische-Spektroskopie	13
DSC	dynamic scanning calorimetry	13
DW	Dipol-Dipol-Wechselwirkung	49
eHDA	equilibrated (oder expanded) high density amorphous	30
FID	free induction decay	52
FST	fragile-to-strong-transition	28
FT	Fouriertransformation	16
FWHM	full width at half maximum	57
HDA	high density amorphous	28
HDL	high density liquid	28
HE	Hahn-Echo	76
HGW	hyperquenched glassy water	29
HN	Havriliak-Negami	16
HS	Hauptachsensystem	55
IR	isotrope Reorientierung	14
IRJ	isotropic random jump	15
KWW	Kohlrausch-Williams-Watts	16
LDA	low density amorphous	28
LDL	low density liquid	22
LFA	Linienformanalyse	13
LS	Laborsystem	52
MD	Molekulardynamik	28
ML	Mittag-Leffler	19
NLDFT	nichtlokale Dichtefunktionaltheorie	78
NMR	nuclear magnetic resonance	13
OTP	Ortho-Terphenyl	22
PFG	pulsed field gradient	28
PG	Propylenglykol	22
PLL	Polylysin	36
QENS	quasielastische Neutronenstreuung	14
QW	Quadrupolwechselwirkung	49
REM	Rasterelektronenmikroskopie	76
RKS	rotierendes Koordinatensystem	52
RW	random walk	20



SE	solid echo	64
SFG	statischer Feldgradient.....	13
SGR	Spin-Gitter-Relaxation.....	13
SSR	Spin-Spin-Relaxation	57
STE	Stimulierte-Echo	13
TJ	tetrahedral jump	65
TPD	temperaturprogrammierte Desorption.....	33
uHDA	unequilibrated high density amorphous	30
VFT	Vogel-Fulcher-Tammann	22
VHDA	very high density amorphous	30
WW	Wechselwirkung.....	48
ZW	Zeeman-Wechselwirkung	48

Abbildungsverzeichnis

1	Sprungwinkelabhängigkeit von τ_1 und τ_2 für IR	15
2	Modelle zur Beschreibung der Molekulardynamik	18
3	Dynamik diverser glasbildender Flüssigkeiten	22
4	Potenzgesetz für dynamische und thermodynamische Größen [199] . . .	27
5	Hypothetisches p - T -„Phasendiagramm“ für Wasser	29
6	Literaturergebnisse der Wasserdynamik	33
7	Ergebnisse für Wasser in unterschiedlichen Umgebungen	36
8	DS-Ergebnisse für eine ϵ -PLL-Wasser-Lösung	38
9	Interpretationen der Wasserdynamik in MCM-41-Poren	42
10	Beispiel eines DSC-Thermogramms	44
11	Beispiele dielektrischer Spektren	45
12	Energieniveauschema des Spinsystems von ^2H -Kernen	56
13	Bestimmung von τ_p aus SGR-Experimenten	61
14	Übergang zwischen exponentieller und gestreckter SGR	61
15	<i>Pake-Spektren</i> für unterschiedliche Asymmetrieparameter	64
16	Beispiel temperaturabhängiger ^2H -Zwei-Phasen-Spektren	67
17	Reduktionsfaktor, <i>Lorentz</i> - und <i>Pake</i> -Anteile bei ^2H -SE-Experimenten . .	68
18	F_∞^{ss} und F_∞^{cc} in Abhängigkeit von t_e	70
19	Vergleich von freier Diffusion und 1D-Diffusion	74
20	REM-Aufnahmen von MCM-41	77
21	N_2 -Sorptionisothermen für MCM-41 und SBA-15	78
22	Feldprofil bei Feldspulen in <i>Anti-Helmholtz-Anordnung</i>	83
23	Kristallisations- und Schmelzverhalten von H_2O in MCM-41 und SBA-15	86
24	Magnetisierungsaufbau bei D_2O in MCM-41	88
25	^2H -SGR flüssiger D_2O -Anteile in MCM-41	90
26	$T_{1,1}$ -Minima in unterschiedlichen Regimen.	91
27	^2H -SGR-Zeitkonstanten für D_2O in Silikaporen	93
28	Magnetisierungsaufbau für D_2O in teilgefüllten Silikaporen	94
29	^2H -SGR-Zeitkonstanten von flüssigem D_2O in teilgefüllten Silikaporen .	95
30	^2H -Spektren für D_2O in Silikaporen oberhalb und unterhalb von T_m . . .	96
31	^2H -Spektren im Detail für $d = 3, 3.5, 5$ nm bei $T = 225$ K	97
32	^2H -Spektren für unterschiedliche d	99
33	^2H -Spektren für D_2O in teilgefüllten Silikaporen	100
34	Bestimmung der Gewichtung von <i>Lorentz</i> - und <i>Pake</i> -Anteilen	100
35	Gewichtung der <i>Lorentz</i> -Anteile in Abhängigkeit der Temperatur	102
36	Signalamplituden aus SE über der reziproken Temperatur	104
37	Korrelationsfunktionen der D_2O -Reorientierung in Silikamatrizen	105
38	Vergleich von STE-Ergebnissen aus teil- und vollrelaxierten Messungen .	107
39	Dielektrische Spektren für D_2O in MCM-41	108
40	CC-Breitenparameter beider Wasserphasen in MCM-41	109
41	Dielektrische Spektren für D_2O in C10 bei $T = 130$ K und 180 K	110
42	τ_p für D_2O in Silikaporen aus unterschiedlichen Experimenten	111
43	τ_p für D_2O in MCM-41 und SBA-15 mit unterschiedlichen d	113

44	SFG-Messungen an H ₂ O in offenen und verschlossenen MCM-41-Poren .	115
45	² H-SFG-Messung an D ₂ O in verschlossenen 2, 8 nm-Poren	116
46	D_p -Vergleiche: H ₂ O vs. D ₂ O und offene vs. verschlossene Porenenden . .	117
47	Echoamplitude aus HE- und STE-Messung an H ₂ O in C10 bei $T = 212\text{ K}$	119
48	D_p für H ₂ O in verschlossenen Silikaporen mit $d = 2, 1-5, 5\text{ nm}$	120
49	² H-NMR-Spektren der ϵ -PLL-D ₂ O-Lösung aus <i>Inversion-Recovery</i>	122
50	SGR der ϵ -PLL-D ₂ O-Lösung	125
51	„Vollrelaxiert“ gemessene ² H-Spektren einer ϵ -PLL-D ₂ O-Lösung	127
52	² H-STE mit der <i>Zeeman-Sequenz</i> an einer ϵ -PLL-D ₂ O-Lösung	129
53	$F_2^{ss}(t_m)$ für eine ϵ -PLL-D ₂ O-Lösung bei unterschiedlichen Temperaturen	131
54	¹ H-NMR-Spektren für ϵ -PLL-Wasser-Lösungen	133
55	Gewichtung der schmalen Spektrallinie W_{1H} der ϵ -PLL-Wasser-Lösungen	134
56	τ_p aus unterschiedlichen Experimenten	135
57	² H-SGR für Glycerin(D5) in MCM-41 und im <i>Bulk</i>	138
58	F_2^{cc} bei verschiedenen t_e für Glycerin(D5) in MCM-41	139
59	² H-STE-Ergebnisse für Glycerin(D5) in MCM-41 mit $d = 2, 1\text{ nm}$	140
60	F_2^{ss} für Glycerin(D5) in MCM-41 und im <i>Bulk</i> bei unterschiedlichen T . .	141
61	Dielektrische Spektren für Glycerin(D5) in MCM-41	142
62	τ_p für Glycerin(D5) in MCM-41-Poren aus unterschiedlichen Methoden .	144
63	Magnetisierungsaufbau bei H ₂ O-Glycerin(D5) in MCM-41 und im <i>Bulk</i> .	145
64	T_1 für H ₂ O-Glycerin(D5)-Mischungen in MCM-41-Poren und im <i>Bulk</i> . .	146
65	F_2^{ss} für H ₂ O-Glycerin(D5)-Mischungen	147
66	² H-STE an H ₂ O-Glycerin(D5) in MCM-41 in Abhängigkeit von t_e	149
67	Dielektrische Spektren für H ₂ O-Glycerin in MCM-41 und im <i>Bulk</i>	151
68	τ_p für H ₂ O-Glycerin(D5)-Mischungen über die reziproke Temperatur . .	154
69	τ_p für wasserreiche Mischungen bei hohen und bei tiefen Temperaturen	155
70	Unterschiedliche Vergleiche mit P2 der Wasser-Glycerin-Mischungen . .	156
71	Exponentielle und gestreckte ² H-SGR bei D ₂ O in SBA-15	161
72	Vergleich von τ_p mit reziproken Diffusionskoeffizienten	163

1 Einleitung

Das Studium von Wasser stellt in vielerlei Hinsicht ein besonders spannendes Forschungsgebiet dar. Wasser ist fundamental für die Existenz jeglicher uns bekannter Formen von Leben. Obwohl Wasser möglicherweise die meist erforschte Substanz darstellt [37], sind dennoch lange nicht alle Besonderheiten verstanden. Trotz der einfachen chemischen Struktur verhalten sich viele physikalische Eigenschaften sehr ungewöhnlich. Aufgrund der Allgegenwärtigkeit von Wasser werden diese häufig als selbstverständlich wahrgenommen. Gerade diese Anomalien sind entscheidende Voraussetzungen für die Entstehung von Leben. Zum Beispiel zeigt Wasser gegenüber anderen Flüssigkeiten eine sehr hohe Oberflächenspannung, Wärmekapazität oder Verdampfungsentalpie. Außerdem weist Wasser einige Anomalien bezüglich dem Temperatur- und Druckverhalten thermodynamischer, struktureller und dynamischer Eigenschaften auf [199, 4, 170]. Beispielsweise zeigen sich Minima der isobaren Wärmekapazität bei $T = 309\text{ K}$ und der isothermen Kompressibilität bei 319 K jeweils bei Atmosphärendruck und unterhalb von $T = 277\text{ K}$ wird der thermische Ausdehnungskoeffizient negativ, woraus bei dieser Temperatur das bekannte Maximum der Massendichte folgt [204]. Unterhalb von $T = 306\text{ K}$ erhöht sich die Dynamik bei ansteigendem Druck [170, 143]. Außerdem dehnt sich Wasser infolge von Kristallisation aus. Besonders deutlich offenbaren sich die Anomalien von flüssigem Wasser im unterkühlten Temperaturbereich.

Da vermutet wird, dass wichtige Hinweise für die Ursachen der Anomalien im tief unterkühlten Temperaturbereich, innerhalb des sogenannten „*no man's land*“ zu finden sind, sind experimentelle Untersuchungen bei solchen Temperaturen von fundamentaler Bedeutung [44]. Insbesondere setzt das Entschlüsseln der komplexen Eigenschaften von Wasser notwendige Kenntnisse über das Verhalten der Dynamik voraus. Jedoch sind trotz langjähriger, intensiver Forschung nach wie vor viele Fragen offen, wie zum Beispiel ob die bei tiefen Temperaturen beobachtete Dynamik ausschließlich die Strukturrelaxation beschreibt, ob knapp oberhalb der beobachteten Glasübergangstemperatur typische Fließeigenschaften vorliegen und wenn ja, wieso dann der beobachtete Glasübergang so ungewöhnlich schwache Anzeichen liefert, ob sich ein Übergang in der Temperaturabhängigkeit ereignet und wie sich dann der Bewegungsmechanismus beim Überschreiten eines solchen ändern würde. Die unvermeidbar eintretende Kristallisation limitiert jedoch die Möglichkeit, flüssiges *Bulk*-Wasser in dem bedeutenden Temperaturbereich zu studieren. Deshalb müssen Strategien zur Unterdrückung der Kristallisation angewendet werden, um Wasser unter die sogenannte homogene Nukleationstemperatur T_{H} unterkühlen zu können.

Um die Dynamik von flüssigem Wasser im Bereich des „*no man's land*“ zu untersuchen, ist es notwendig die Kristallisation zu verhindern. Grundsätzlich existieren hierfür unterschiedliche Möglichkeiten, wie etwa das Mischen mit geeigneten Substanzen, zum Beispiel mit Salzen, Zucker, niedermolekularen Flüssigkeiten, großen Molekülen wie Polymeren oder Biomolekülen wie Aminosäuren oder Proteinen. Eine weitere Methode nutzt den Effekt, dass die Schmelztemperatur t_{m} von Wasser innerhalb nanosko-

pischer Geometrien wie zum Beispiel in Mikroemulsionströpfchen oder porösen Materialien deutlich herabgesenkt oder die Kristallisation sogar vollständig unterdrückt wird [110, 98, 48]. Verwendet werden hierfür die beiden mesoporösen Silikamaterialien *Mobil Composition of Matter No. 41* (MCM-41) und *Santa Barbara Amorphous-15* (SBA-15), da diese eine klar definierte zylindrische Porengeometrie mit geringer Porengrößenverteilung aufweisen und sich die Porengröße bei der Synthese gezieht variieren lässt. Auch unterhalb von t_m bleibt an Grenzflächen ein gewisser Wasseranteil im flüssigen Zustand, sodass dieser weiterhin für Untersuchungen der Dynamik im unterkühlten Temperaturbereich zugänglich bleibt. Jedoch könnten dadurch die Eigenschaften der Dynamik drastisch beeinflusst werden. Es ist eine offene Frage, ob auf diese Weise gewonnene Erkenntnisse für unterkühltes *Bulk*-Wasser relevant sind.

Um dieser zentralen Frage nachzugehen, ist es für die Interpretation der experimentellen Ergebnisse notwendig generelle *Confinement*-Effekte von charakteristischen Wassereigenschaften unterscheiden zu können. Um darüber Aufschluss zu erhalten, werden grundlegende Systemeigenschaften systematisch verändert. Insbesondere wird nach Hinweisen gesucht, ob die dynamischen Eigenschaften durch die geometrische Einschränkung bei einer bestimmten Temperatur eine drastische Änderung erfahren, wenn die beim Herunterkühlen anwachsende Korrelationslänge kooperativer Reorientierungen die *Confinement*-Größe erreicht, was zum Teil vorhergesagt wird [208, 33]. Um dies zu untersuchen, wird der Porendurchmesser systematisch zwischen 2,1 nm und 9,4 nm variiert. Ebenfalls wird untersucht, wie sich partielle Kristallisation auf die Dynamik auswirkt, speziell ob diese mit einer Änderung der Temperaturabhängigkeit verbunden ist, wenn sich das poreninterne flüssige Wasser auf die nichtgefrierende Grenzschicht zur Silikaoberfläche reduziert. Hierfür wird ausgenutzt, dass die Schmelztemperatur von der Porengröße abhängt. Außerdem finden Studien der Dynamik von Glycerin und Glycerin-Wasser-Mischungen mit unterschiedlichen Verhältnissen in Silikaporen statt. Durch Vergleiche mit entsprechenden Flüssigkeiten im *Bulk* können möglicherweise Rückschlüsse auf *Confinement*-Effekte gezogen werden.

Neben dem Verständnis der Eigenschaften von Wasser im *Bulk* hat das Studium von Wasser im *Confinement* ebenfalls eine hohe Relevanz hinsichtlich natürlicher Systeme, da Wasser sehr häufig innerhalb eingeschränkter Geometrien vorliegt, zum Beispiel im Inneren von Zellstrukturen oder Proteinmatrizen. Dabei ist Hydratationswasser entscheidend für die Struktur, Dynamik und Funktion von Proteinen. Grundlegend für das Verständnis des komplexen Zusammenwirkens mit Proteinen in lebenden Organismen ist die Kenntnis der Wasserdynamik an Grenzflächen. Für solche Protein-Wasser-Systeme wird der Hydratationsgrad durch partielle Kristallisation begrenzt. Daher sind Untersuchungen im unterkühlten Bereich nur eingeschränkt möglich oder die Proteinoberflächen wirken sich bei geringem Wasseranteil stark auf die Wasserdynamik aus. Ähnliche Wechselwirkungen wie im Fall der Proteine werden für die in dieser Arbeit untersuchten Polylysin-Wasser-Lösungen erwartet. Ein entscheidender Vorteil dieser Systeme ist, dass die Kristallisation auch für relativ hohe Wasseranteile unterdrückt ist.

Mit der Verwendung geeigneter Pulssequenzen bietet die *kernmagnetische Resonanz* (engl.: *nuclear magnetic resonance* NMR) eine große Auswahl an Experimenten, welche sensitiv auf die Dynamik auf unterschiedlichen Zeit- und Längenskalen sind. Zum Studium der lokalen Reorientierungsdynamik werden unterschiedliche ^2H -NMR-Experimente genutzt. Verwendet wird hierfür die Analyse der *Spin-Gitter-Relaxation* (SGR), die *Linienformanalyse* (LFA) sowie das Stimulierte-Echo (STE). Durch die Kombination dieser drei Methoden lässt sich die Dynamik in einem Zeitbereich über 12 Größenordnungen bestimmen. Ergänzend finden Untersuchungen mit der *dielektrischen Spektroskopie* (DS) statt, welche es ermöglichen in breiten Frequenzbereichen zugleich mehrere Bewegungsprozesse zu analysieren. Mit Hilfe der NMR-Diffusometrie im hohen statischen Feldgradient (SFG) kann die langreichweitige Translationsbewegung auf einer Längenskala von $\approx 100\text{ nm}$ bis $10\text{ }\mu\text{m}$ untersucht werden. Mit Hilfe von speziell konstruierten supraleitenden Magneten mit Feldgradienten bis zu 180 T/m wird die Selbstdiffusion von H_2O und D_2O in Silikaporen studiert. Mit Verwendung solch hoher Gradienten ist es möglich auch sehr kleine Diffusionskoeffizienten im tief unterkühlten Temperaturregime zu bestimmen. Darüber hinaus wird die Rolle eines möglichen Austauschs von Wassermolekülen zwischen den Poren untersucht, da ein Verlassen der Porenausgänge mit anschließend schneller Diffusion zwischen den Silikapartikeln nicht ausgeschlossen werden kann. Dies geschieht durch den Vergleich von NMR-Ergebnissen für Proben mit offenen oder verschlossenen Porenden. Dabei sorgt eine externe Eismatrix für das Verschließen der Porenausgänge. Bei vergleichbaren Studien an Wasser in Zeoliten konnte zuvor ein solcher Effekt nachgewiesen werden [29, 163]. Die MCM-41-Materialien aus der neuen Synthese werden mittels Rasterelektronenmikroskopie und Stickstoffgas-Sorption charakterisiert. Zusätzlich werden für alle Silikamaterialien Messungen mit *dynamischen differenz Kalorimetrie* (engl.: *differential scanning calorimetry* DSC) durchgeführt, um das Gefrier- und Schmelzverhalten von Wasser im Inneren der Poren zu untersuchen.

2 Molekulardynamik unterkühlter Flüssigkeiten

Korrelationsfunktionen

Bei hinreichend hohen Temperaturen basiert molekulare Dynamik auf thermisch aktivierten, stochastischen Bewegungsprozessen, welche sowohl Rotation als auch Translation einschließen. Reorientierungen sowie Verschiebungen der Moleküle ereignen sich dabei mit gewissen Sprungraten. Um die Molekulardynamik zu charakterisieren, ist die Verwendung von Autokorrelationsfunktionen $F(t) \propto \langle f(0)f(t) \rangle$ fundamental. $f(t)$ bezieht sich dabei auf eine geeignete, sich zeitlich verändernde, stochastische Variable und die Klammern stehen für das Ensemblemittel. Während bei niedriger Mobilität die Korrelation nur sehr langsam verloren geht, fallen Korrelationsfunktionen infolge hoher Dynamik schnell über die Zeit ab.

Mit unterschiedlichen Methoden wie zum Beispiel der *quasielastischen Neutronenstreuung* (QENS), der *dynamischen Lichtstreuung*, der DS, sowie der NMR ist es möglich, molekulare Dynamik zu studieren. Diese Methoden bieten Zugang zum zeitlichen Abfall von Korrelationsfunktionen und sind dabei sensitiv auf die Dynamik auf individuellen Zeit- oder Längenskalen. Die ^2H -NMR-Experimente gewinnen dabei Informationen aus den zeitlichen Fluktuationen lokaler Felder, während bei der DS die Antwort auf eine Störung der Gleichgewichtskonfiguration elektrischer Dipole durch Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes gemessen wird. Die Fluktuationen um das thermische Gleichgewicht, welche in der NMR direkt erfasst werden und die Reaktion auf eine Störung des Gleichgewichts, wie sie in der DS gemessen wird, lassen sich über das *Fluktuations-Dissipations-Theorem* verknüpfen [81].

Beide Methoden sind sensitiv auf molekulare Orientierungen in Bezug auf eine ausgezeichnete Achse. Die Orientierungsabhängigkeit ist dabei durch (zugeordnete) Legendrepolynome $P_l^{(m)}(\cos \theta)$ gegeben. Speziell werden bei der DS Legendrepolynome erster Ordnung $P_1^{(0)}(\cos \theta)$, dagegen bei der NMR solche zweiter Ordnung $P_2^{(m)}(\cos \theta)$ miteinander korreliert [19]. Die normierten Korrelationsfunktionen sind gegeben durch :

$$F_l^{(m)}(t) = \frac{\langle P_l^{(m)}(\cos \theta(0)) P_l^{(m)}(\cos \theta(t)) \rangle}{\langle P_l^{(m)}(\cos \theta(0)) P_l^{(m)}(\cos \theta(0)) \rangle} \quad (1)$$

Für eine isotrope Reorientierung (IR) ist die Korrelationsfunktion unabhängig von m und es gilt $F_l^{(m)}(t) \equiv F_l(t)$ [119]. Treten aufeinanderfolgende Ereignisse völlig unabhängig voneinander ein (Markov-Prozess) und ereignen sie sich in jedem Subensemble mit gleicher Wahrscheinlichkeit, fallen die Reorientierungskorrelationsfunktion exponentiell mit der Zeit ab mit:

$$F_l(t) \propto \exp\left(-\frac{t}{\tau_l}\right) \quad (2)$$

Die Zeitkonstante τ_l , welche als Korrelationszeit bezeichnet wird, ist dann die charakteristische Messgröße zur Beschreibung der Dynamik.

Im Fall von Reorientierungsdynamik hängt τ_l sowohl von der elementaren Sprungzeit τ_j , als auch vom Sprungwinkel χ ab. Zudem unterscheiden sich im Allgemeinen die Zeitkonstanten τ_l der verschiedenen Korrelationsfunktionen $F_l(t)$. Bei IR mit festem χ gilt [3, 19]:

$$\tau_1 = \frac{\tau_j}{1 - \cos \chi}; \quad \tau_2 = \frac{2\tau_j}{3 \sin^2 \chi}; \quad (3)$$

$$\Rightarrow \frac{\tau_1}{\tau_2} = 3 \cos^2 \left(\frac{\chi}{2} \right) \quad (4)$$

Für kleine Sprungwinkel χ sind τ_1 und τ_2 wesentlich länger als τ_j , da der Korrelationsverlust bei gegebenem τ_j bei kleinem χ eine entsprechend hohe Anzahl an Einzelsprüngen voraussetzt. Im Grenzfall kleiner χ gilt:

$$\lim_{\chi \rightarrow 0} \frac{\tau_1}{\tau_2} = 3 \quad (5)$$

Variiert dagegen χ bei aufeinander folgenden isotropen Sprüngen zufällig (engl.: *isotropic random jump* IRJ), sind τ_1 , τ_2 und τ_j identisch [19].

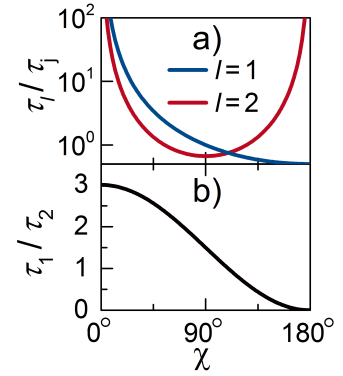


Abb. 1: τ_l/τ_j für $l = 1, 2$ [Teilbild a)] und τ_1/τ_2 [Teilbild b)] in Abhängigkeit von χ für IR.

Korrelationszeitenverteilungen

Nur in seltenen Fällen lässt sich ein exponentieller Abfall von $F_l(t)$ beobachten. Insbesondere bei ungeordneten Materialien findet man deutliche Abweichung vom exponentiellen Verhalten, welche sich durch einen gestreckten zeitlichen Verlauf äußert. Eine mögliche Ursache für eine nichtexponentielle Korrelationsfunktion ist eine Heterogenität der Dynamik. In diesem Fall existieren innerhalb der untersuchten Probe Subensembles mit jeweils unterschiedlichen lokalen Umgebungen. Jedem dieser Subensembles entspricht eine individuelle Korrelationsfunktion mit einem entsprechenden τ_l . Gemittelt über das Gesamtensemble ergibt sich daraus eine gegenüber der Exponentialfunktion gestreckte Zeitabhängigkeit. Auch bei homogener Dynamik kann jedoch ein gestreckter Korrelationsabfall vorliegen. Alle Teile des Ensembles unterliegen dann global dem gleichen nichtexponentiellen Verhalten, welches zum Beispiel durch erhöhte Rücksprungwahrscheinlichkeiten oder durch kollektive Sprungprozesse begründet sein kann. Da es grundsätzlich mathematisch möglich ist, eine nichtexponentielle Korrelationsfunktion durch Überlagerung von exponentiellen Korrelationsfunktionen mit einer entsprechenden logarithmischen Verteilung von Korrelationszeiten $G(\ln \tau_l)$ zu modellieren, lässt sich anhand von $F_l(t)$ nicht unterscheiden, ob homogene oder heterogene Dynamik vorliegt. Die Korrelationsfunktionen ergeben sich dann durch Integration über $\ln \tau_l$ der mit $G(\ln \tau_l)$ gewichteten exponentiellen Korrelationsfunktionen zu:

$$F_l(t) = \int_0^\infty G(\ln \tau_l) e^{-t/\tau_l} d \ln \tau_l \quad (6)$$

Unterschiedliche empirische Modelle haben sich zur Beschreibung der Messdaten bewährt. Bei Experimenten in der Zeitdomäne wird aufgrund der simplen Form oftmals eine *Kohlrausch-Williams-Watts* (KWW)-Funktion gewählt, welche lautet [115, 225]:

$$F_l^{(K)} = \exp\left(- (t/\tau_K)^{\beta_K}\right) \quad (7)$$

Die Streckung ist mit dem Parameter β_K beschrieben. Mit Verwendung der Gammafunktion Γ lässt sich der Mittelwert von τ_l berechnen durch:

$$\langle \tau_l \rangle = \frac{\tau_K}{\beta_K} \Gamma\left(\frac{1}{\beta_K}\right) \quad (8)$$

Häufig finden Experimente in der Frequenzdomäne statt. In diesem Fall wird die Dynamik über die spektrale Dichte der Fluktuationen $J_l(\omega)$ oder über die Suzeptibilität $\chi_l(\omega)$ charakterisiert. $J_l(\omega)$ ergibt sich aus der *Fouriertransformation* (FT) von $F_l(t)$.

$$J_l(\omega) = \frac{1}{2} \int_0^\infty F_l(t) e^{-i\omega t} dt \quad (9)$$

Die Normierungskonstante ist dabei so gewählt, dass $\int_0^\infty J_l(\omega) d\omega = \pi/2$ gilt. Durch Multiplikation mit ω lässt sich diese in den Imaginärteil der dynamischen Suszeptibilität umrechnen, welche zum Beispiel in der DS eine besondere Rolle spielt.

$$\chi_l''(\omega) = \omega J_l(\omega) \quad (10)$$

Dem im *Bloembergen-Purcell-Pound* (BPP)-Ansatz angenommen Fall, einer exponentiellen Korrelationsfunktion, entspricht für $J_l(\omega)$ eine *Lorentz-Funktion* mit [16]:

$$J_l(\omega) = \frac{\tau_l}{1 + (\omega\tau_l)^2} \quad (11)$$

Für nichtexponentielle $F_l(t)$ ergeben sich gestreckte $J_l(\omega)$, sowie verbreiterte $\chi_l''(\omega)$, welche zum Beispiel durch die *Havriliak-Negami* (HN)-Funktion beschrieben werden können [85]. Diese ist gegeben durch [10]:

$$J_l^{(HN)}(\omega) = \omega^{-1} \sin \left[\alpha \arctan \left(\frac{(\omega\tau_{HN})^\gamma \sin\left(\frac{\pi}{2}\gamma\right)}{1 + (\omega\tau_{HN})^\gamma \cos\left(\frac{\pi}{2}\gamma\right)} \right) \right] \cdot \left(1 + 2 (\omega\tau_{HN})^\gamma \cos(\pi\gamma/2) + (\omega\tau_{HN})^{2\gamma} \right)^{-\alpha/2} \quad (12)$$

τ_{HN} charakterisiert die Zeitskala der Bewegung. Die beiden Parameter γ und α beschreiben die Form von $J_l^{(HN)}(\omega)$. Für einfache Flüssigkeiten ist bei hinreichend hohen Temperaturen in der Regel das *Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip* anwendbar, welches besagt, dass die Form der Verteilung bei einer Änderung der Temperatur konstant bleibt. In der Suszeptibilitätsdarstellung beschreibt γ eine um das Maximum symmetrische hingegen α eine asymmetrische Verbreiterung auf logarithmischer Skala. Als

Grenzfälle $\alpha = 1$ oder $\gamma = 1$ gehen die symmetrisch verbreiterte *Cole-Cole* (CC)- oder die asymmetrisch verbreiterte *Cole-Davidson* (CD)-Funktion aus $J_l^{(\text{HN})}(\omega)$ hervor mit:

$$J_l^{(\text{CC})}(\omega) = \frac{\omega^{-1} \sin\left(\frac{\pi}{2}\gamma\right) (\omega\tau_{\text{CC}})^\gamma}{1 + 2 \cos\left(\frac{\pi}{2}\gamma\right) (\omega\tau_{\text{CC}})^\gamma + (\omega\tau_{\text{CC}})^{2\gamma}} \quad (13)$$

$$J_l^{(\text{CD})}(\omega) = \frac{\sin\left(\alpha \arctan\left(\omega\tau_{\text{CD}}\right)\right)}{\omega \left(1 + (\omega\tau_{\text{CD}})^2\right)^{\alpha/2}} \quad (14)$$

Für die Strukturrelaxation von einfachen, molekularen Flüssigkeiten im *Bulk* ermöglicht die CD-Funktion meist eine gute Beschreibung [43]. Hingegen eignet sich die CC-Funktion oftmals für Systeme mit heterogener Dynamik, wie zum Beispiel für Flüssigkeiten im *Confinement* [147, 137].

Die logarithmischen Verteilungen¹ $G(\ln \tau_l)$ lassen sich in manchen Fällen analytisch berechnen. Für die KWW-Funktion liegt eine solche Lösung nur für den Sonderfall $\beta_K = 0,5$ vor mit [14]:

$$G^{(\text{KWW})}(\ln \tau_l) = \sqrt{\frac{\tau}{4\pi\tau_K}} \exp\left(-\frac{\tau}{4\tau_K}\right) \quad (15)$$

Die der CC- oder der CD-Funktion entsprechenden logarithmischen Verteilungen lassen sich analytisch berechnen mit [10]:

$$G^{(\text{CC})}(\ln \tau_l) = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{\sin(\gamma\pi)}{\cosh(\gamma \ln(\tau_l/\tau_{\text{CC}})) + \cos(\gamma\pi)} \right] \quad (16)$$

$$G^{(\text{CD})}(\ln \tau_l) = \begin{cases} \frac{\sin(\alpha\pi)}{\pi} (\exp(-\ln(\tau_l/\tau_{\text{CD}})) - 1)^{-\alpha} & \tau < \tau_{\text{CD}} \\ 0 & \tau \geq \tau_{\text{CD}} \end{cases} \quad (17)$$

Der Parameter $\tau_{\text{CC}} = \tau_m := \exp(\langle \ln \tau_l \rangle)$ stellt den logarithmischen Mittelwert von τ_l dar. Dieser beschreibt im Fall von CC zugleich die Peak-Korrelationszeit $\tau_p = \tau_{\text{CC}}$, welche über $\tau_p := \omega_p^{-1}$ mit der Frequenz ω_p beim Maximum von $\chi_l''(\omega)$ definiert ist. Zwar ist für die CC-Funktion mit Gl. (16) die Verteilung von $\ln \tau_l$ definiert, jedoch existiert keine normierbare Verteilung von τ_l und entsprechend auch keinen Mittelwert $\langle \tau_l \rangle$. Die Verteilung $G^{(\text{CD})}(\ln \tau_l)$ zeichnet sich unter Anderem dadurch aus, dass eine Singularität bei $\ln \tau_l = \ln \tau_{\text{CD}}$ vorliegt. Durch diesen *Cut-Off* sind längere Korrelationszeiten als τ_{CD} ausgeschlossen. Im Fall von CD existiert eine Verteilung von τ_l mit

¹ In der vorliegenden Arbeit wird sowohl $G(\ln \tau_l)$ als auch $G(\log \tau_l)$ verwendet. Beide Darstellungen sind im Wesentlichen äquivalent mit $G(\ln \tau_l) = G(\log \tau_l) / \ln 10$.

entsprechendem Mittelwert $\langle \tau_l \rangle = \alpha \tau_{\text{CD}}$. Für die CD-Verteilung lässt sich τ_p anhand der Parametern τ_{CD} und α bestimmen. Allgemeiner gilt für die HN-Verteilung [18]:

$$\tau_p = \tau_{\text{HN}} \left(\frac{\sin \left(\frac{\gamma \alpha \pi}{2(1 + \alpha)} \right)}{\sin \left(\frac{\gamma \pi}{2(1 + \alpha)} \right)} \right)^{1/\gamma} \quad (18)$$

Im Fall einer KWW-Funktion erhält man $J_l^{(K)}(\omega)$ und $\chi_l''^{(K)}(\omega)$ durch numerische FT von $F_l^{(K)}(t)$. Die Anpassung eines Polynoms dritter Ordnung an die Positionen der jeweiligen Maxima von $\chi_l''^{(K)}(\omega, \tau_K, \beta_K)$ für unterschiedliche β_K ergibt [46]:

$$\tau_p = \tau_K \left(1,79 - 0,871\beta_K - 0,0288\beta_K^2 + 0,114\beta_K^3 \right) \quad (19)$$

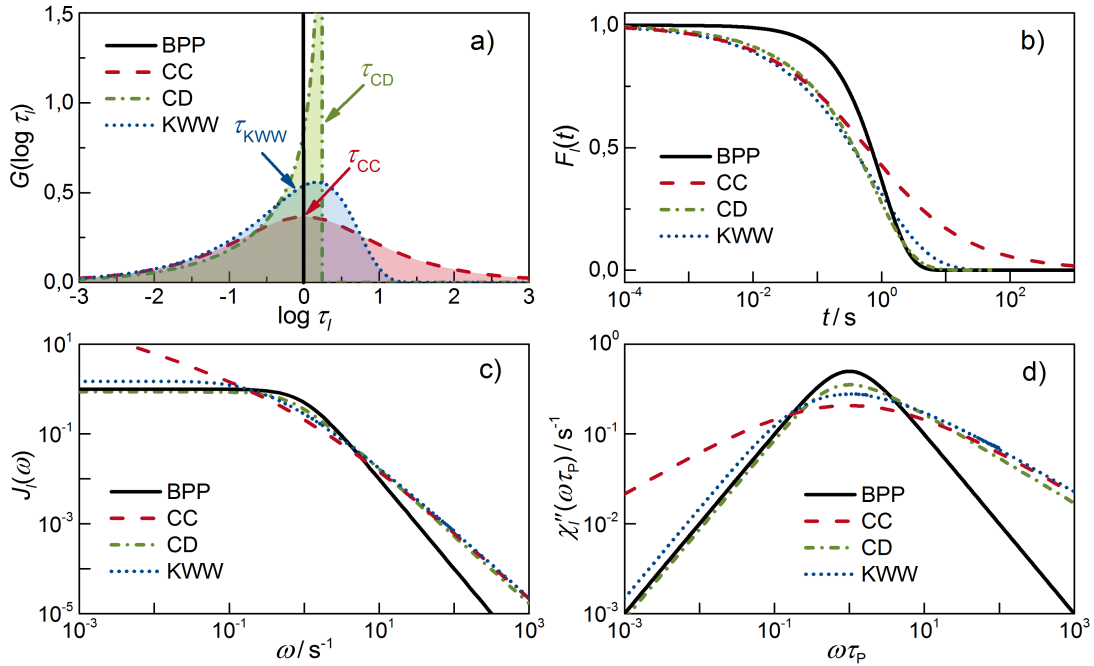


Abb. 2: Simulationen unterschiedlicher Modelle zur Beschreibung der Molekulardynamik jeweils mit $\tau_p = 1$ s. Präsentiert sind neben dem BPP-Modell mit exponentieller Korrelationsfunktion $F_l(t)$ drei weitere empirische Modelle, nämlich CC, CD und KWW mit $\alpha = \gamma = \beta_K = 0,5$. In a) sind mit Gl. (16), Gl. (17) und Gl. (15) berechnete Verteilungen der logarithmischen Korrelationszeiten $G(\log \tau_l)$ aufgetragen. Dem BPP-Modell entspricht die Delta-Verteilung. Die Pfeile deuten auf die charakteristischen Zeitkonstanten τ_{CC} , τ_{CD} und τ_K . Teilbild b) zeigt $F_l(t)$ für CC und CD aus numerischer FT der spektralen Dichten $J_l(\omega)$, welche in c) aufgetragen sind. Für KWW ergibt sich $J_l(\omega)$ aus numerischer FT von $F_l(t)$. Der Definition von τ_p entsprechend befinden sich die Maxima der in d) dargestellten Suszeptibilitäten $\chi_l''(\omega \tau_p)$ alle bei $\omega \tau_p = 1$.

In Abb. 2 a) sind Korrelationszeitenverteilungen $G(\log \tau_l)$ für die Fälle: BPP (Delta-Verteilung), CC, CD und KWW dargestellt. Teilbild b) zeigt entsprechende Korrelationsfunktionen $F_l(t)$. Für CC und CD ergeben sich diese über eine numerische FT der spektralen Dichten $J_l(\omega)$. Speziell entspricht der CC-Funktion in der Zeitdomäne die *Mittag-Leffler* (ML)-Funktion [67]. Man erkennt, dass die zeitlichen Abfälle bis τ_p für alle Modelle, außer bei exponentieller Korrelationsfunktion, nahezu identisch sind. Im Fall CC fällt die Korrelationsfunktion $F_l^{(CC)}(t)$ zu langen Zeiten hin deutlich langsamer ab. Entsprechend dem Kurzzeitverhalten ähneln sich die spektralen Dichten $J_l(\omega)$ der drei empirischen Modelle bei hohen Frequenzen, wie man in Abb. 2 c) erkennt. Außer im Fall CC laufen alle $J_l(\omega)$ bei niedrigen Frequenzen auf ein ähnliches Plateau. Man erkennt ebenfalls, dass sich KWW- und CD-Funktion im Wesentlichen ähneln. Bei den in Abb. 2 d) über $\omega\tau_p$ aufgetragenen Suszeptibilitäten $\chi_l''(\omega\tau_p)$ liegen Maxima jeweils beim Wert eins vor, was offensichtlich die Bedeutung der Peak-Korrelationszeit τ_p erkennen lässt.

Für genaue Vergleiche der Ergebnisse aus individuellen Studien ist zu beachten, dass dabei unterschiedliche spezielle Korrelationszeiten aus den zugrundeliegenden Verteilung angeben sein können. Häufig werden im Fall von CD sowie KWW zeitliche Mittelwerte $\langle\tau\rangle$ verwendet. Solche wiederum sind für NH-Verteilungen jedoch gar nicht definiert, sodass ein direkter Vergleich zu Ergebnissen aus Auswertungen mit der HN-Funktion nicht möglich ist. Eine alternative Größe ist die logarithmisch gemittelte Korrelationszeit τ_m , welche jedoch im Fall der NMR entscheidende Nachteile mit sich bringen kann. Abhängig von der Wahl der spektralen Dichte, wie zum Beispiel $J_l^{(CC)}(\omega)$ oder $J_l^{(CD)}(\omega)$, ergeben sich aus den Zeitkonstanten der SGR T_1 in der Nähe des T_1 -Minimums zum Teil große Unterschiede in den Werten von τ_m . Mit der KWW-Funktion, welche zum Beispiel bei der Auswertung von STE-Experimenten häufig verwendet wird, resultieren bei einer symmetrischen Verbreiterung der Suszeptibilität zu kleine Werte für τ_m . Wie auch τ_m ist die Peak-Korrelationszeit τ_p für beliebige Verteilungen definiert. Die Verwendung von τ_p ermöglicht oftmals eine direkte Vergleichbarkeit zu Literaturdaten, da mit dieser Größe häufig auch Ergebnisse aus anderen Methoden, wie etwa aus der DS oder der dynamischen Lichtstreuung beschrieben werden. Ein entscheidender Vorteil im Fall der NMR ist, dass das verwendete Modell nur einen relativ geringen Einfluss auf das Ergebnis von τ_p nimmt, sowohl bei der Auswertung der SGR in der Nähe des T_1 -Minimums als auch bei der Anpassung an die Korrelationsfunktionen bei den STE-Experimenten. Aus Abb. 2 b) ist ersichtlich, dass der Verlauf von $F_l(t)$ bei kurzen Zeiten auch für KWW- und CC-Funktionen bei gleichen τ_p näherungsweise identisch ist. Der Abfall bei langen Zeiten muss dann bei einer Anpassung mit der KWW-Funktion durch ein scheinbares Plateauwert der Korrelationsfunktion F_∞ ausgeglichen werden, vgl. Kap. 5.3.5. Aufgrund dieser Vorteile gegenüber anderen Größen werden die ermittelten Messergebnisse der Reorientierungsdynamik im Folgenden stets in τ_p angegeben.

Diffusion und Rotations-Translations-Kopplung

Selbstdiffusion beschreibt den Teilchentransport durch ungeordnete, thermisch aktivierte Bewegung. Die Trajektorie eines Teilchens lässt sich im einfachsten Fall mit dem

Modell des *Random Walk* (RW) beschreiben. Aus den *Fickschen-Gesetzen* folgt der Propagator, welcher die Wahrscheinlichkeit beschreibt, dass sich ein Teilchen zur Zeit t am Ort z befindet, welches sich zur Zeit $t = 0$ am Ort z_0 befand. Dieser ist für eine freie Diffusion durch eine *Gauß-Funktion* gegeben. Für den Fall eindimensionaler Diffusion, welcher für die verwendeten NMR-Experimente im SFG relevant ist, ergibt sich dieser zu:

$$P(z - z_0, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(z - z_0)^2}{4Dt}\right) \quad (20)$$

Die maßgebende Größe ist hierbei der Selbstdiffusionskoeffizient D . Die Varianz von $P(z - z_0, t)$ beschreibt das mittlere Verschiebungsquadrat:

$$\langle \Delta z^2 \rangle = 2Dt \quad (21)$$

Die *Stokes-Einstein-Gleichung* beschreibt einen Zusammenhang zwischen D und der Viskosität η in Abhängigkeit vom hydrodynamischen Radius R_H und der Temperatur T mit:

$$\eta = \frac{k_B T}{6\pi R_H D} \quad (22)$$

Andererseits verknüpft die *Debye-Relation* die Rotationskorrelationszeiten τ_l mit η unter Annahme isotroper Rotationsdiffusion im Fall kleiner Sprungwinkel durch:

$$\tau_l = \frac{8\pi R_H^3 \eta}{l(l+1)k_B T} \quad (23)$$

Setzt man nun Gl. (22) in Gl. (23) ein, so erhält man schließlich die *Stokes-Einstein-Debye-Gleichung*, welche die Rotations-Translations-Kopplung beschreibt als [60]:

$$\tau_l = \frac{4R_H^2}{3l(l+1)D} \quad (24)$$

Bei Temperaturen T in Nähe der Glasübergangstemperatur T_g findet man häufig Abweichungen von der mit Gl. (22) beschriebenen Beziehungen, wenn bei $T \approx 1,2T_g$ die Breite der Verteilung $G(\ln \tau_l)$ ansteigt, was als *Stokes-Einstein-breakdown* bezeichnet wird [60, 35]. Diffusionskoeffizienten sind proportional zum Ratenmittel $\langle \tau_l^{-1} \rangle$, hingegen entsprechen gemessene Viskositäten einem zeitlichen Mittelwert $\eta \propto \langle \tau_l \rangle$. Bei zunehmend heterogener Dynamik steigt der Unterschied zwischen beiden Messgrößen an. Setzt man das arithmetische Mittel der Rotationskorrelationszeiten $\langle \tau_l \rangle$ in Gl. (24) ein, so resultiert zwangsläufig eine scheinbar stärkere Verlangsamung der Rotations- als der Translationsdynamik.

Unterkühlte Flüssigkeiten

Für Flüssigkeiten liegt im Gegensatz zu Gasen eine kurzreichweitige, strukturelle Ordnung und gegenüber der kristallinen Phase eine verschwindende Fernordnung vor. Oberhalb der Schmelztemperatur T_m ist der flüssige Zustand stabil. Mit sinkenden Temperaturen nimmt der Beitrag der Entropie zur freien Energie ab, bis bei $T \leq T_m$ die Möglichkeit besteht, dass die Flüssigkeit über einen Phasenübergang erster Ordnung in die stabile, kristalline Phase übergeht. Abhängig von der Temperatur können Flüssigkeiten für eine gewisse Dauer unterkühlt werden, bis die Kristallisation erfolgt. Eine solche unterkühlte Flüssigkeit liegt dann in einem metastabilen Zustand vor. Aufgrund der Grenzflächenenergie zwischen beiden Phasen setzt der stabile Zustand einen kritischen Radius der Kristallite voraus, wodurch sich eine Energiebarriere ergibt, welche bei T_m divergiert und mit sinkender Temperatur infolge verringerter Entropie der Flüssigkeit abnimmt. Durch thermische Fluktuationen kommt es mit einer gewissen Rate zur Entstehung von Kristallisationskeimen, sodass bei hinreichend tiefer Temperatur, homogen innerhalb der Probe verteilt, einige Kerne die kritische Größe erreichen und weiter anwachsen, wodurch die sogenannte homogene Nukleation eintritt. Die mittlere Dauer bis sich ein Nukleus mit der kritischen Größe ausbildet, also die erwartete Zeit um einen metastabilen, unterkühlten Zustand aufrecht erhalten zu können, verkürzt sich aufgrund der abnehmenden Energiebarriere. Ebenfalls nimmt die thermische Energie zur Überwindung dieser Barriere ab, sodass sich bei einer bestimmten Temperatur die minimale Dauer für die eintretende Kristallisation ergibt. Mit einem verringerten Probenvolumen sinkt die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Kristallisationskern mit kritischer Größe bildet, weshalb die Verwendung sehr kleiner Volumina häufig eine wirksame Strategie zur Vermeidung der Kristallisation darstellt [30]. Durch Verunreinigungen verkürzt sich die Kristallisationsdauer erheblich [162]. Für sich ausbildende Nuklei, welche in Kontakt mit den zusätzlich eingebrachten Grenzflächen stehen, reduziert sich die kritische Größe, sodass eine stabile Keimbildung begünstigt ist [58]. Von dort ausgehend führt die fortschreitende Kristallisation, nach Erreichen der Stabilität, zur Ausbreitung über die gesamte Probe, weshalb dieser Vorgang als heterogene Nukleation bezeichnet wird.

Innerhalb nanoskopischer Geometrien reduziert sich die Temperatur für die stabile Kristalle, deren Größe durch das *Confinement* limitiert wird, entstehen können. In guter Näherung lässt sich für zylindrische Silikaporen der Zusammenhang der Schmelzpunktniedrigung ΔT_m mit dem Porendurchmesser über eine modifizierte *Gibbs-Thomson-Gleichung* beschreiben, welche lautet [110, 98]:

$$\Delta T_m = \frac{C}{d/2 - \delta_R} \quad (25)$$

Dabei beschreibt d den Porendurchmesser, δ_R bezieht sich auf die Dicke einer nicht-gefrierenden, an die Porenwand angrenzenden Wasserschicht. Die Konstante C hängt von der Wasser-Silika-Grenzflächenenergie, des molaren Volumens, der Schmelzenthalpie und der Schmelztemperatur ab. Für Wasser in MCM-41-Poren mit $d < 2$ nm ist die Kristallisation vollständig unterdrückt [98].

Strukturelle α -Relaxation

Häufig kann die Temperaturabhängigkeit der Strukturelle α -Relaxation in stark begrenzten Bereichen mit einer *Arrhenius-Gleichung* beschrieben werden, welche auf einer thermisch aktivierten Bewegung basiert. Diese lautet:

$$\tau = \tau_{\infty} \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (26)$$

Die Aktivierungsenergie E_A beschreibt die zu überwindende Energiebarriere, k_B die Boltzmann-Konstante und T_{∞} einen Grenzwert für $T \rightarrow \infty$.

In Abb. 3 sind aus unterschiedlichen Quellen entnommene Korrelationszeiten τ für die α -Relaxation einiger Glasbildner über den Kehrwert der auf die jeweilige Glasübergangstemperatur T_g skalierten Temperatur aufgetragen. Gezeigt sind Ergebnisse der Reorientierungsdynamik für GeO_2 [66], D_2O /Dimethyl Sulfoxide- (DMSO)-Mischung [135], Toluol, Ortho-Terphenyl (OTP), Propylenglykol (PG), Glycerin [185], $\text{LiCl}/\text{H}_2\text{O}$ - und $\text{LiCl}/\text{D}_2\text{O}$ -Lösung [28, 187], niederdichtes Wasser (engl.: *low density liquid* LDL) [125], D_2O [173], ergänzt durch Ergebnisse der H_2O -Diffusion ($1/D$) [89, 83], welche gemäß Gl. (24) mit einem geeigneten Faktor den τ -Werten für D_2O überlagert sind. Während im Fall des gezeigten Beispiels GeO_2 die Temperaturabhängigkeit von τ bis T_g mit einer *Arrhenius-Gleichung* beschrieben werden kann [66], nimmt die Steigung für die meisten Glasbildner hin zu tieferen Temperaturen stetig zu, bis die Korrelationszeiten etwas unterhalb von T_g scheinbar divergieren. Substanzen mit einer geringen Temperaturabhängigkeit bei T_g werden als starke Glasbildner bezeichnet, während solche mit einer steilen Temperaturabhängigkeit, wie etwa im Fall von OTP, in die Kategorie der fragilen Glasbildner einordnen sind. Die Fragilität ist dabei ein Maß für den Anstieg der Viskosität oder der Korrelationszeit bei T_g .

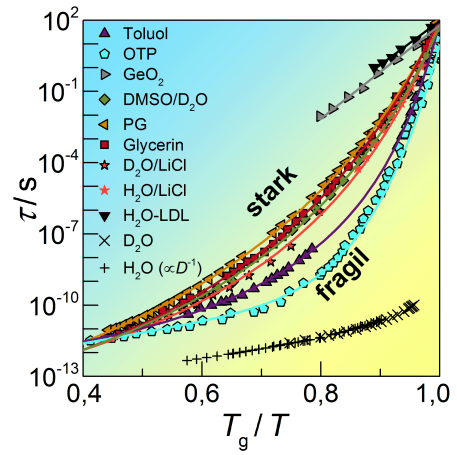


Abb. 3: Dynamik diverser glasbildender Flüssigkeiten, dargestellt über die mit T_g skalierte reziproke Temperatur. Aufgetragen sind aus zum Teil unterschiedlichen Quellen entnommene Literaturdaten für τ . Gezeigt sind Ergebnisse für GeO_2 [66], D_2O /DMSO-Mischung [135], Toluol, OTP, PG, Glycerin [185], $\text{LiCl}/\text{H}_2\text{O}$ - und $\text{LiCl}/\text{D}_2\text{O}$ -Lösung [28, 187], H_2O -LDL [125], D_2O [173]. Für H_2O sind skalierte Werte $\propto 1/D$ aus Diffusionsmessungen gezeigt [89, 83]. Linien dienen jeweils der optischen Führung.

Die Korrelationszeiten können häufig über einen breiten dynamischen Bereich mit Hilfe der empirischen *Vogel-Fulcher-Tamman* (VFT)-Gleichung parametrisiert werden, welche lautet:

$$\tau = \tau_{\infty} \exp\left(\frac{B}{T - T_V}\right) \quad (27)$$

Bei der *Vogel-Temperatur* T_V divergiert die VFT-Gleichung und strebt für $T \rightarrow \infty$ gegen den Grenzwert τ_∞ . Der Parameter B beschreibt dabei eine Konstante. Diese Gleichung ermöglicht eine akkurate Anpassung an die Messdaten vieler unterkühlter Flüssigkeiten bei hinreichend tiefen Temperaturen. Für Anpassungen der experimentellen Daten mit der VFT-Gleichung im Bereich sehr schneller Dynamik deutlich oberhalb der Schmelztemperatur ergeben Anpassungen für höhere Temperaturbereiche zunehmend niedrigere Werte für T_V . Es erfolgt also ein kontinuierlicher Übergang zu einem *Arrhenius*-artigen Verhalten bei $T \rightarrow \infty$. Dabei gibt es verschiedene Ansätze um die Temperaturabhängigkeit möglichst über den gesamten Temperaturbereich vom Hochtemperaturlimit $T \rightarrow \infty$ bis zum Glasübergang zu beschreiben [185]. Beispielsweise lassen sich unmöglich alle für OTP in Abb. 3 aufgetragenen Daten über eine gemeinsame VFT-Gleichung beschreiben. Man erkennt, dass sich für eine Vielzahl unterschiedlicher Flüssigkeiten für $T \rightarrow \infty$ sehr ähnliche Korrelationszeiten in der Größenordnung von 0,1 ps ergeben. Für flüssiges Wasser sind in Abb. 3 die reziproken Temperaturen anhand eines hypothetischen Wertes für $T_g = 230$ K skaliert, welcher aus der Extrapolation eines Potenzgesetzes folgt, das häufig für die Beschreibung der Wasserdynamik angenommen wird. Auf dieses wird anschließend in Kap. 3 näher eingegangen. Man erkennt, dass das Verhalten der Wasserdynamik im Fall eines solchen Szenarios höchst ungewöhnlich wäre im Vergleich zu dem aller anderen Substanzen. Hingegen zeigt sich für LiCl-Wasser-Lösungen mit molarem Verhältnis von 1 : 7, für die sich der Glasübergang experimentell bestimmen lässt, eine vergleichbare Temperaturabhängigkeit mit der vieler anderer Flüssigkeiten. Ein ebenso eher „gewöhnliches“ Verhalten zeigt sich auch im Fall der D₂O-DMSO-Mischung im molaren Verhältnis 2 : 1.

Für thermisch aktivierte Reorientierungsvorgänge ergibt sich ein Anstieg der Temperaturabhängigkeit, wenn sich die Energiebarriere ΔE mit sinkender Temperatur erhöht. Für die α -Relaxation kann eine wachsende Energiebarriere dadurch erklärt werden, dass für eine Reorientierung ebenfalls die Umorientierung weiterer Moleküle innerhalb von kooperativen Regionen (engl.: *cooperative rearranging region* CRR) vorausgesetzt wird. Die Korrelationslänge, welche die Längenskala definiert innerhalb welcher keine voneinander unabhängigen Reorientierungen stattfinden können, wächst mit sinkender Temperatur immer weiter an, sodass sich die Anzahl involvierter Moleküle und damit ΔE erhöht, wodurch es zu der starken Verlangsamung nahe T_g kommt. Die *Adam-Gibbs-Theorie* stellt eine Verbindung zwischen dynamischen und thermodynamischen Eigenschaften unterkühlter Flüssigkeiten her. Mit stark vereinfachten Annahmen, wie dass die ΔE proportional zur Anzahl der Moleküle innerhalb der CRR ist und dass jede dieser Regionen, unabhängig von der Anzahl involvierter Moleküle und von der Temperatur, gleich viele Zustände einnehmen kann, ergibt sich eine lineare Beziehung zwischen der ΔE und dem Kehrwert der Konfigurationsentropie S_c . Eingesetzt in Gl. (26) erhält man mit einigen weiteren Näherungen folgende Beziehung mit den beiden Konstanten A und B [30]:

$$\tau = \tau_\infty \exp\left(\frac{A}{TS_c}\right) \approx \tau_\infty \exp\left(\frac{B}{T - T_K}\right) \quad (28)$$

Die rechte Seite beschreibt für $T_K = T_V$ die VFT-Gleichung. Experimentell kann die Konfigurationsentropie $S_c \approx S_f - S_k$ anhand der spezifischen Wärmekapazitäten der Flüssigkeit $C_p^{(f)}$ und des entsprechenden Kristalls $C_p^{(k)}$ bei konstantem Druck bestimmt werden mit:

$$S_c(T) = \int_{T_K}^T \frac{C_p^{(f)} - C_p^{(k)}}{T} dT - \underbrace{S_c(T_K)}_{=0} \quad (29)$$

Die Dynamik von unterkühlten Flüssigkeiten ist keineswegs vollständig verstanden und umfasst ein sehr umfangreiches Themengebiet. Diesbezüglich wurde eine Vielzahl zum Teil kontrovers diskutierter theoretischer Ansätze entwickelt, welche in unterschiedlichen dynamischen Bereichen jeweils einige Phänomene vorhersagen können. Mit den Begriffen: *mode coupling theory* [22], *coupling model* [158, 156], *random first order theory* [109], *Frustration-limited domains* [111] werden hier einige Beispiele theoretischer Modelle genannt, auf welche jedoch nicht weiter eingegangen wird.

Glasübergang

Bei Flüssigkeiten oberhalb von T_g liegt stets ein struktureller Gleichgewichtszustand vor, welcher durch die Strukturrelaxation aufrecht erhalten wird. Temperaturänderungen oder Verformung erfolgen dabei langsam im Vergleich zu den thermischen Fluktuationen. Infolge des Abkühlens kommt es zu einer kontinuierlichen Verlangsamung, bis bei tiefen Temperaturen oder hohen Drücken die Strukturrelaxation nicht mehr ausreichend schnell erfolgt, um den metastabilen Gleichgewichtszustand herzustellen. Dieser Übergang zwischen Gleichgewichts- und Ungleichgewichtszustand charakterisiert den Glasübergang. Auf der experimentellen Zeitskala der extern herbeigeführten Änderungen, ist das System im Glaszustand dann nicht mehr ergodisch. Unterhalb des Glasübergangs entfallen somit gewisse Freiheitsgrade, weshalb es zu einer sprunghaften Änderung thermodynamischer Eigenschaften wie etwa einer Verringerung der Wärmekapazität, der Kompressibilität sowie der thermischen Ausdehnung kommt. Der Glasübergang ist somit nicht wie ein Phasenübergang thermodynamischer Natur, sondern vielmehr ein Relaxationsphänomen, welches abhängig von der Kühlrate bei etwas unterschiedlicher Temperatur erfolgt. Strukturell unterscheiden sich Gläser und Flüssigkeiten kaum, bzw. durch den Glasübergang erfolgt keine strukturelle Änderung. Dabei wird der Konfigurationszustand, welcher sich zuvor in der Flüssigkeit einstellt, beim Glasübergang „eingefroren“. Gegenüber dem metastabilen Zustand der unterkühlten Flüssigkeit ist der Glaszustand instabil, weshalb die nach wie vor endliche Strukturrelaxation das System veranlasst, dem konfigurrellen (nicht kristallinen) Grundzustand, welchen man als idealen Glaszustand bezeichnet, entgegen zu streben. Dieser Relaxationsvorgang wird auch als *Aging* bezeichnet. Per Definition erfolgt der (dynamische) Glasübergang, wenn die für die Strukturrelaxation charakteristische Korrelationszeit den Wert von $\tau = 100$ s erreicht [123].

Mit sinkender Temperatur nähert sich die Entropie der unterkühlten Flüssigkeit bzw. des idealen Glases S_f immer mehr der des kristallinen Zustands S_k an. Die sogenannte

Excess-Entropie $\Delta S = S_f - S_k$, welche näherungsweise als die Konfigurationsentropie S_c angenommen werden kann, würde dann bei einer bestimmten Temperatur, der *Kauzmann-Temperatur* T_K verschwinden, sodass unterhalb von T_K die Entropie der Flüssigkeit niedriger wäre als die des Kristalls, was man als *Kauzmann-Paradox* bezeichnet [106]. Falls die Strukturrelaxation bei T_K divergieren sollte, siehe unten, würde dieses Ereignis niemals eintreten können.

Johari-Goldstein-Prozess β_{JG}

In sogenannten *Typ-B* Glasbildnern zeigt sich ein weiterer von der α -Relaxation unterscheidbarer Sekundärprozess. Dieser wird als *Johari-Goldstein-Prozess* β_{JG} bezeichnet [104, 103]. Dieser findet auf einer kürzeren Zeitskala als die α -Relaxation statt. Die Temperaturabhängigkeit von β_{JG} unterscheidet sich deutlich von der des α -Prozesses und kann bei hinreichend tiefen Temperaturen mit einer *Arrhenius-Gleichung* beschrieben werden. Es gibt Hinweise, dass dieser Prozess auf lokale Kleinwinkeldynamik zurückzuführen ist [221]. Auch für *Typ-A* Glasbildner, welche keinen solchen β_{JG} -Prozess zeigen, beobachtet man meist bei hohen Frequenzen Abweichungen einer HN-Form. Im Imaginärteil der Suszeptibilität äußert sich diese als ein sogenannter Hochfrequenzflügel, welcher auch als *excess wing* bezeichnet wird. Dieser lässt sich sowohl mit der NMR als auch mit der DS beobachten. Aufgrund von Beobachtungen einer gleichen Temperaturabhängigkeit mit dem α -Prozess, liegen Hinweise vor, dass beide direkt miteinander zusammenhängen bzw. dass der Hochfrequenzflügel einen Teil des α -Prozesses darstellen könnte [86]. Ebenso gibt es Hinweise, dass es sich um einen eigenständigen Prozess handeln könnte [188].

3 Eigenschaften von unterkühltem Wasser

Die Verwendung sehr kleiner Probenvolumina ermöglicht es hochreines Wasser für eine Zeit deutlich unter die Schmelztemperatur T_m zu unterkühlen. In unmittelbarer Nähe der homogenen Nukleationstemperatur T_H kristallisiert *Bulk*-Wasser jedoch selbst unter solchen Bedingungen in extrem kurzer Zeit, sodass es in diesem Temperaturbereich nahezu unmöglich ist, experimentelle Untersuchungen durchzuführen.

Angell et al. beobachteten mit Hilfe der DSC an unterkühltem Wasser in Emulsionströpfchen mit Durchmessern von einigen μm bei Annäherung an $T_H \approx 235\text{ K}$ bei Atmosphärendruck einen sehr steilen Anstieg der isobaren Wärmekapazität C_p von $18\text{ cal}/(\text{mol K})$ auf $29\text{ cal}/(\text{mol K})$ [8, 7]. Außerdem wiesen Ergebnisse der chemischen Verschiebung δ aus begleitenden ^1H -NMR-Experimenten darauf hin, dass mit sinkender Temperatur eine Stärkung, Verkürzung oder eine zunehmende Linearität der Wasserstoffbrücken einhergeht und dass dadurch der Anstieg der Wärmekapazität verursacht sein könnte. Der zuvor von Zheleznyi beobachtete negative Anstieg des thermischen Ausdehnungskoeffizienten wurde dabei auf gleiche Ursachen zurückgeführt [236]. Darüber hinaus wurde vermutet, dass damit ebenfalls das Verhalten dynamischer Größen in Zusammenhang steht, welches bei tiefsten Temperaturen eine starke Verlangsamung andeutet. Darauf folgend zeigten Speedy und Angell, dass das Temperaturverhalten unterschiedlicher thermodynamischer und dynamischer Größen X bei hinreichend tiefen Temperaturen jeweils einem Potenzgesetz folgt, welches mit geeigneten Konstanten X_0 und γ eine gemeinsame Singularität bei der Temperatur $T_s \approx 228\text{ K}$ vorhersagt und mit folgender Gleichung beschrieben ist [199, 198, 4]:

$$X = X_0 \left(\frac{T_s}{T - T_s} \right)^\gamma \quad (30)$$

Abb. 4 verdeutlicht anhand der jeweiligen Geraden bei doppelt logarithmischer Darstellung über $-\ln(T/228\text{ K} - 1)$ für einige dynamische und thermodynamische Größen die gute Beschreibung mit Gl. (30) in den gezeigten Temperaturbereichen. Die möglichen Singularitäten führten die Autoren auf ansteigende Fluktuationen der Dichte, der Energie sowie der Entropie zurück. Des Weiteren wurde angenommen, dass sich das Verhalten aus einem anomalen, divergenten Anteil und einem normalen Anteil zusammensetzt, was eine einheitliche Beschreibung auch bei höheren Temperaturen ermöglicht und ebenfalls ein Minimum der isobaren Wärmekapazität oder das der isothermen Kompressibilität vorhersagen ließe.

Auch wenn die Annahme weitläufig anerkannt ist, dass eine Stärkung der Wasserstoffbrücken bei tiefen Temperaturen den Anstieg der Anomalien verursachen kann, ist es eine offene Frage, welche genauen thermodynamischen Eigenschaften damit beim Überqueren bzw. Unterschreiten der homogenen Nukleationstemperatur T_H einhergehen [180]. Hierfür wurden unterschiedliche hypothetische Szenarien vorgeschlagen, welche im Folgenden kurz zusammengefasst sind.

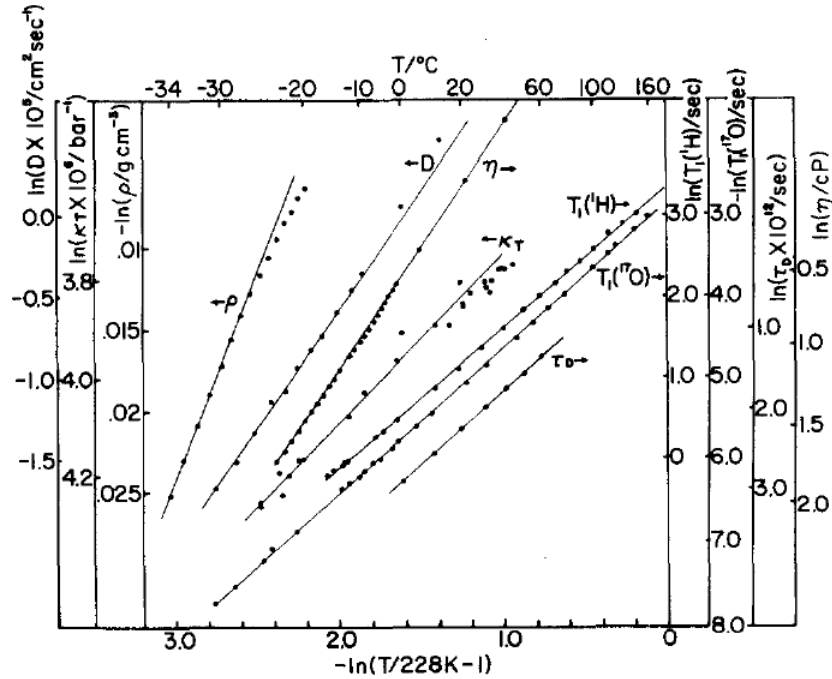


Abb. 4: Doppelt logarithmische Auftragung der Dichte ρ , des Diffusionskoeffizienten D , der Viskosität η , der dielektrischen Relaxation τ_D , der Zeitkonstanten T_1 der ^1H - und ^{17}O -NMR-SGR und der isothermen Kompressibilität κ_T über $-\ln(T/228\text{K}-1)$. Die Geraden zeigen die jeweilige Anpassung mit den Potenzgesetz, Gl. (30). Die Darstellung ist entnommen aus [199].

Szenarien

Stability-limit conjecture: Ein Ansatz lieferte Speedy, der vorschlug, dass die unterkühlte Flüssigkeit das Limit der Metastabilität erreicht, wenn thermodynamische Antwortfunktionen wie der thermische Ausdehnungskoeffizient divergieren sollten [198]. Das würde bedeuten, dass vor dem Erreichen einer Singularität, welche bei $T \approx 228\text{K}$ vermutet wurde, zwangsläufig ein Phasenübergang erster Ordnung erfolgen muss. Es wurde spekuliert, dass die bekannte Spinodale, welche die Phasenstabilität der überhitzten Flüssigkeit limitiert, ebenfalls die Grenze der Unterkühlbarkeit festlegt und angenommen, dass diese Spinodale, welche am Flüssig-Gas-kritischen Punkt beginnt, in den Bereich negativer Drücke läuft und anschließend bei weiterem Abkühlen in den positiven Druckbereich zurückkehrt. Bei Annäherung an diese wären starke Anstiege thermodynamischer Antwortfunktionen zu beobachten.

Singularity-free scenario: Sastry et al. erwarteten anhand von thermodynamischen Überlegungen, dass keine in den positiven Druckbereich wiederkehrende Spinodale, wie sie von Speedy vorgeschlagen wurde, existiert. [180]. Es wurde angenommen, dass beim Herunterkühlen die Zahl der Wasserstoffbrücken in wachsenden, kooperativen Bereichen ansteigt. Diese Teilbereiche würden zu lokalen Fluktuationen der Dichte und der Entropie sowie zu einem negativen Zusammenhang von Volumen und Entropie

führen [205, 68, 160]. Infolge dessen würden thermodynamische Antwortfunktionen einen starken Anstieg zeigen, ohne dass diese eine Singularität erwarten lassen und ohne dass ein zweiter kritischer Punkt, welcher von Poole et al. zuvor vorgeschlagen wurde für eine Erklärung der Anomalien einbezogen werden muss.

Liquid-liquid critical point: Nachdem der Polyamorphismus bei tiefen Temperaturen entdeckt wurde, schlugen Poole et al. basierend auf Ergebnissen aus *Molekulardynamik* (MD)-Simulationen vor, dass entsprechend den beiden amorphen Phasen (engl.: *high density amorphous* HDA) und (engl.: *low density amorphous* LDA) bei hohen Drücken eine Phasengrenze zwischen zwei unterscheidbaren flüssigen Phasen (engl.: *high density liquid* HDL) und LDL existiert, welche in einem zweitem kritischen Punkt (P_c , T_c) endet [167]. Bei Atmosphärendruck läge flüssiges Wasser in einem überkritischen Zustand vor, in dem fluktuierende, lokale HDL- und LDL-artige Strukturen koexistieren. Den Verlauf der Grenzlinie über den kritischen Punkt hinaus fortsetzend, werden durch die sogenannte *Widom line* Bereiche des Ein-Phasen-Regimes kontinuierlich in eine HDL- oder eine LDL-reiche Flüssigkeit getrennt. Fluktuationen der Dichte, Enthalpie oder Entropie werden bei der *Widom line* maximal, was mit Extrema der thermodynamischen Antwortfunktionen einhergeht, welche beim kritischen Punkt divergieren würden. Darauf folgend zeigten Untersuchungen der Diffusion in MD-Simulationen einen Übergang von einem fragilen zu einem starken Verhalten (engl.: *fragile-to-strong transition* FST)² beim Überqueren der *Widom line* [229]. Basierend auf diesem phänomenologischen Zusammenhang wird oftmals der FST mit dem Überqueren der *Widom line* gleichgesetzt [54, 142, 38]. In Abb. 5 ist verdeutlicht, wie in etwa nach der Vorstellung des *Liquid-liquid critical point*-Szenarios das „Phasendiagramm“ für Wasser bei Abwesenheit der kristallinen Phasen aussehen könnte.

Critical point-free scenario: Aufgrund des geringen Sprungs in der Wärmekapazität C_p beim Glasübergang und der demgegenüber deutlich stärkeren Änderung von C_p in der Nähe von T_H , schlugen Angell et al. einen phänomenologischen Erklärungsansatz vor, bei dem von einem *Unordnungs-Ordnungs-Übergang*, etwa bei $T \approx 225$ K ausgegangen wird, infolge dessen sich die Entropie sowie die Wärmekapazität im Temperaturbereich darunter stark reduziert. Es wird argumentiert, dass andere Substanzen für die ein solcher Übergang bekannt ist, ein ähnliches Verhalten der Wärmekapazität zeigen [152, 75, 150]. Hinsichtlich der Konfigurationsentropie, welche aus der Wärmekapazität hergeleitet werden kann, siehe Gl. (29), wird basierend auf der *Adam-Gibbs-Gleichung* Gl. (28) ein FST erwartet, welcher ebenfalls häufig eine charakteristische Eigenschaft für einen *Unordnungs-Ordnungs-Übergang* darstellt [150]. Mit den Ergebnissen für Temperaturen oberhalb und unterhalb des „*no man's land*“ liegen indirekte Hinweise für einen solchen Übergang vor. Weiterhin wurden Beobachtungen aus QENS- und *gepulster Feldgradienten* (engl.: *pulsed field gradient* PFG)-NMR-Studien der Wasserdynamik in MCM-41-Poren als Hinweis eines solchen gesehen, siehe unten [54, 142]. Für diese Interpretation ist es nicht notwendig einen zweiten kritischen Punkt einzubeziehen, welcher ebenfalls im negativen Druckbereich liegen könnte.

² Der in den Simulationen beobachtete FST äußerte sich dabei ohne ein Abknicken der Temperaturabhängigkeit lediglich durch einen Übergang zu einer konstanten Steigung bei tiefen Temperaturen.

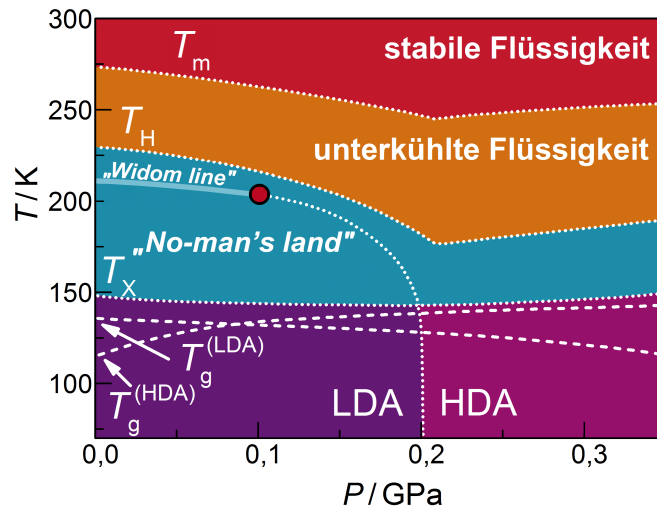


Abb. 5: Hypothetisches Druck-Temperatur-„Phasendiagramm“ für Wasser bei Ausschluss kristalliner Phasen nach dem *Liquid-liquid critical point*-Szenario, in Anlehnung an [65]. Die farbigen Flächen teilen dieses Diagramm in unterschiedliche Bereiche ein. Der obere Bereich, in rot dargestellt, bezieht sich auf den Bereich oberhalb der Schmelztemperatur T_m in dem die flüssige Phase stabil ist. Unterhalb von T_m ist es grundsätzlich möglich Wasser bis zur homogenen Nukleationstemperatur T_H zu unterkühlen. Darunter beginnt das „no man's land“, in dem Wasser stets in der kristallinen Phase vorliegt. Im Bereich ganz tiefer Temperaturen liegen die beiden bekannten glasartigen Formen HDA und LDA vor, welche durch die Phasengrenzlinie getrennt sind. Beim Aufheizen überqueren diese jeweils die entsprechenden Glasübergangstemperaturen $T_g^{(HDA)}$ und $T_g^{(LDA)}$ (gestrichelte Linien) und gehen in die ultraviskosen Flüssigkeiten HDL und LDL über, bis die Grenze des flüssigen Zustands bei der Kristallisationstemperatur T_X erreicht ist und der untere Bereich des „no man's land“ beginnt. Die Phasengrenzlinie der beiden Flüssigphasen HDL-LDL wird innerhalb des „no man's land“ fortgesetzt und endet in dem vermuteten zweiten kritischen Punkt (roter Kreis). Anschließend geht die Phasengrenze in die *Widom line* über.

Polyamorphes Wasser

Bei tiefen Temperaturen kann Wasser in Form eines amorphen Festkörpers (amorphes „Eis“) vorliegen. Der amorphe Zustand kann durch sehr schnelles Herunterkühlen, sowie durch druckinduzierte Amorphisierung aus kristallinem Eis hergestellt werden. Burton und Oliver stellten erstmals durch Aufbringen von Wasserdampf auf eine kalte Oberfläche einen niederlichten amorphen Festkörper her, der als *amorphous solid water* (ASW) bezeichnet wurde [25]. Durch die speziellen Präparationsbedingungen lassen sich unterschiedliche amorphe Glaszustände erzeugen. Alternativ erhält man das als *hyperquenched glassy water* (HGW) bezeichnete niederlichte amorphe Eis durch extrem schnelles Herunterkühlen von flüssigem Wasser mit Kühlraten $> 10^5$ K/s [146, 13]. Die beiden Formen ASW und HGW stellen dabei konfigurrell angeregte Zustände der niederlichten Phase LDA dar und weisen beide eine zur äquilibrierten LDA-Form analoge Tetraederstruktur mit einer Koordinationszahl 4 und einer Dichte von

$\rho = 0,93 \text{ g/cm}^3$ bei $T \approx 80 \text{ K}$ und Umgebungsdruck auf. Neben diesen unterschiedlichen „eingefrorenen“ Konfigurationszuständen liegt für Wasser ein Polyamorphismus vor. Die hochdichte Phase HDA wurde erstmalig von Mishima et al. durch Komprimieren von hexagonalem Eis bei $T = 77 \text{ K}$ und hohem Druck von $P = 1 \text{ GPa}$ erzeugt [149]. Die Struktur von HDA in den beiden Zuständen eHDA (*equilibrated* oder *expanded*) und uHDA (*unequilibrated*) unterscheidet sich im Wesentlichen zu der von LDA durch ein zusätzliches Wassermolekül, das sich zwischen der ersten und der zweiten Koordinationsschale befindet und die von *very high density amorphous* (VHDA) durch zwei solcher eingerückten Wassermoleküle [56, 23]. HDA weist dabei eine Koordinationszahl von 5 und eine Dichte von $1,15 \text{ g/cm}^3$ und VHDA eine Koordinationszahl von 6 und $\rho = 1,26 \text{ g/cm}^3$ auf [129]. Sellberg et al. beobachteten bei Streuexperimenten an einigen Mikrometer großen Wassertröpfchen mit der Verwendung von Femtosekunden-Röntgen-Laserpulsen einen kontinuierlichen Anstieg der strukturellen Ordnung beim Herunterkühlen bis $T = 229 \text{ K}$, also etwas unterhalb der homogenen Nukleationstemperatur T_H [191]. Bei tiefen Temperaturen zeigte der Vergleich zu LDA eine sehr ähnliche Struktur. Bei hohen Drücken lassen sich die Phasen LDA, eHDA und VHDA druck- oder temperaturinduziert, reversibel ineinander umwandeln, begleitet von plötzlichen Volumenänderungen [148, 131, 226, 227]. Auch bei Umgebungsdruck bleiben die amorphen Zustände einige Zeit im metastabilen Gleichgewicht, sodass diese für Untersuchungen zugänglich sind. Nach der Äquilibrierung bei Umgebungsdruck konnte bei $T = 136 \text{ K}$ ein Phasenübergang von HDL in LDL³ beobachtet werden [2, 130, 125]. Dieser erfolgte deutlich langsamer als die Strukturrelaxation [130, 125]. Bei weiterem Aufheizen bis zur Kristallisationstemperatur $T_X \approx 150 \text{ K}$ kristallisiert LDL unmittelbar zu kubischem Eis.

Glasübergang von Wasser

Erstmal wurde von einer schwachen Signatur eines thermodynamischen Glasübergangs für LDA in der nicht äquilibrierten Form HGW bei $T = 136 \text{ K}$ von Johari berichtet [105, 77, 78]. Die Existenz dieses Glasübergangs bei $T = 136 \text{ K}$ wurde daraufhin lange Zeit kontrovers diskutiert, da die Änderung in der Wärmekapazität nur sehr gering ist, sodass in weiteren Studien teilweise keine Anzeichen gefunden werden konnten [138]. Außerdem kann die beobachtete Glasübergangstemperatur und der Sprung in der Wärmekapazität von der Amorphisierungsmethode und der Äquilibrierung abhängen [79, 231, 217, 102, 33]. Mittlerweile wurde der Glasübergang bei $T_g = 136 \text{ K}$ mehrfach durch übereinstimmende Resultate bestätigt [114, 190]. Winkel et al. beobachteten in einer kombinierten Studie mittels DSC und DS ebenfalls den Glasübergang für HDL bei Umgebungsdruck [2, 130]. Aus der DSC-Studie ergab sich $T_g^{(\text{HDA})} = 116 \text{ K}$ und anhand der DS-Ergebnisse $T_g = 110 \text{ K}$ bei $\tau = 100 \text{ s}$, wobei die Abweichung möglicherweise auf unterschiedliche Heizraten zurückzuführen ist. Manche vermuten, dass bei tiefen Temperaturen keine langreichweitigen Translationsbewegungen mehr stattfinden und die beobachteten Glasübergänge ausschließlich Orientierungsglasübergänge darstellen würden, wie man sie beispielsweise für Eis V

³ Falls die *second critical point*-Hypothese zutrifft, müsste nach eintretender Phasenänderung bei Umgebungsdruck eine überkritische Flüssigkeiten vorliegen. Streng betrachtet fände der Übergang zu einer LDL-artigen Flüssigkeit statt.

beobachtet hat [5, 192, 80]. Jedoch gibt es weitere experimentelle Hinweise, dass solche ultraviskosen Flüssigkeiten knapp oberhalb von T_X existieren. Johari demonstrierte die Verformbarkeit von LDL in einem simplen Experiment, indem er einen stumpfen Metallkegel bei $T = 143\text{ K}$ in eine makroskopische Probe eindringen ließ. Smith und Kay verzeichneten einen Austausch von Wassermolekülen zwischen dünnen LDL-Schichten bei $T = 150\text{ K}$ und Perakis und Amann-Winkel et al. beobachteten ein diffusives Verhalten von HDL anhand der quadratisch vom Streuvektor abhängigen Zeitkonstanten der intermediären Streufunktionen bei Messungen mittels *Röntgen-Photonen-Korrelations-Spektroskopie* [101, 196, 165].

Dynamik von Wasser

Zahlreiche Methoden wurden bereits angewendet um die Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Relaxation, der Viskosität oder der Selbstdiffusion oberhalb von T_H zu studieren. Untersuchungen fanden beispielsweise statt mittels: *Viskosimetri*, *Neutronenstreuung*, *optischem Kerr-Effekt*, *dynamische Lichtstreuung*, PFG-NMR, ^2H -SGR, *temperaturprogrammierte Desorption* (TPD), DS, sowie MD-Simulationen [116, 212, 216, 144, 169, 196, 173, 82, 45]. Grundsätzlich lassen sich die Ergebnisse meist mit dem von Speedy und Angell vorgeschlagenen Potenzgesetz beschreiben, siehe Gl. (30). In Abb. 6 sind für Temperaturen oberhalb von T_H Peak-Reorientierungskorrelationszeiten⁴ τ_p aus Messungen der ^2H -NMR-SGR aufgetragen [173]. Ebenfalls sind reziproke Selbstdiffusionskoeffizienten aus PFG-NMR an H_2O sowie D_2O aufgetragen [169, 89, 83]. Man erkennt, dass die Ergebnisse für Rotation und Translation, insbesondere für hohe Temperaturen, relativ gut übereinstimmen. Beim Vergleich der Diffusion von H_2O und D_2O zeigen sich oberhalb von T_H nur relativ geringe Isotopeneffekte. Eine häufig beschriebene starke Verlangsamung hin zu tiefen Temperaturen wird durch die vorhandenen Daten allenfalls angedeutet. Ein Potenzgesetzes, Gl. (30) mit entsprechender Extrapolation, welches eine Singularität bei $T_S \approx 225\text{ K}$ ergibt, ist ebenfalls eingezeichnet. Aufgrund mangelnder Daten ist es jedoch unklar, ob eine solche Extrapolation tatsächlich für das theoretische Verhalten bei tieferen Temperaturen aussagekräftig ist. Dennoch wird Wasser oberhalb von T_H häufig als eine der fragilsten aller untersuchten Flüssigkeiten beschrieben [95].

Im Temperaturbereich unterhalb der Kristallisationstemperatur T_X ergaben Untersuchungen der dielektrischen Relaxation, dass die Temperaturabhängigkeit sowohl für LDA bzw. LDL als auch für HDA/HDL jeweils einem *Arrhenius-Gesetz* folgt. Hallbrucker et al. bestimmten für LDA eine Aktivierungsenergie von $E_A = 0,57\text{ eV}$, welche mit dem Aufbrechen zweier Wasserstoffbrücken in Verbindung gebracht wurde [78]. Aus einer späteren DS-Studie von Amann-Winkel et al. sind in Abb. 6 Peak-Korrelationszeiten τ_p sowohl für H_2O als auch für D_2O jeweils für die beiden Phasen HDA/HDL und LDA/LDL aufgetragen [2, 125]. Für LDA/LDL ergab sich dabei mit $E_A = 0,35\text{ eV}$ eine etwas niedrigere Aktivierungsenergie als bei Hallbrucker et al. [78] und LDL wurde als

⁴ Literaturwerte für Bulk- D_2O aus ^2H -SGR werden in allen Auftragungen hier stets mit einem konstanten Faktor von 1,5 multipliziert, da diese zuvor über $\tau_p \approx (1\text{ MHz})^{-2} T_1^{-1}$ berechnet wurden [173], sich jedoch nach dem BPP-Modell für $\omega\tau \ll 1$ die Näherung $\tau_p \approx 3/(2\delta_Q^2 T_1)$ mit entsprechendem Anisotropieparameter $\delta_Q = 2\pi \cdot 161\text{ kHz}$ ergibt, vgl. Kap. 5.3.3.

die Substanz mit der geringsten Fragilität aller bekannten Flüssigkeiten beschrieben [2]. Die molekulare Rotationsdynamik für HDA/HDL ist etwa um zwei Größenordnungen schneller als für LDL und zeigt eine Aktivierungsenergie von $E_A \approx 0,4 \text{ eV}$. Man erkennt, dass die Ergebnisse für τ_p bei tiefen Temperaturen jeweils sehr starke Isotopeneffekte zeigen, was ebenfalls für die Reaktionskinetik von der hochdichten zur niederdichten Phase beobachtet und durch Quanteneffekte erklärt wurde [125, 62, 159]. Der schattierte Bereich zwischen T_X und T_H kennzeichnet den Temperaturbereich des „no man’s land“, in dem keine experimentellen Ergebnisse existieren. Dieses beschreibt einen Bereich innerhalb des P - T -Phasendiagramms in dem *Bulk*-Wasser stets im kristallinen Zustand vorliegt [160]. Im Grunde kann keine Singularität der strukturellen Relaxation bei $T_S \approx 225 \text{ K}$ vorliegen, wenn sich bei T_g Übergänge von glasartigen amorphen Festkörpern zu entsprechenden Flüssigkeiten ereignen und sich das Fließverhalten auch weit unterhalb von $T = 225 \text{ K}$ experimentell nachweisen lässt, siehe oben.

Desweiteren ist es ersichtlich, dass eine Verbindung des Hoch- und Tieftemperaturverhaltens einen FST bei einer gewissen Temperatur innerhalb des „no man’s land“ voraussetzt. Ito et al. folgerten anhand einer kalorimetrischen Studie, dass Wasser unterhalb von T_X einen außergewöhnlich starken Glasbildner darstellt [95]. Über einen empirischen Zusammenhang zwischen der beobachteten Breite des Glasübergangs aus DSC-Messungen und der Fragilität ordneten sich die beiden LDL-Formen HGW und ASW beim Vergleich mit Daten vieler molekularer Glasbildner als die Substanzen mit den geringsten Fragilitäten ein. Aufgrund der Diskrepanz zwischen dem Verhalten bei hohen zu dem bei tiefen Temperaturen wurde angenommen, dass sich im hypothetischen Fall ausbleibender Kristallisation ein FST im Temperaturbereich des „no man’s land“ ereignen muss. Ebenfalls folgerten Angell et al. aufgrund der *Adam-Gibbs-Gleichung*, welche eine Beziehung der Dynamik und der Konfigurationsentropie herstellt, dass ein FST bei $T \approx 225 \text{ K}$ zu erwarten wäre [206]. Jedoch ist es bemerkenswert, dass sich für Salzlösungen vergleichbare Temperaturabhängigkeiten zeigen, wie die einiger anderer Flüssigkeiten, was zuvor in Kap. 2, Abb. 3 verdeutlicht wurde. Ergebnisse für eine $\text{D}_2\text{O}/\text{LiCl}$ -Lösung im molaren Verhältnis von 7 : 1 sind ebenfalls in Abb. 6 gezeigt [187].

Im Gegensatz dazu wurde von Smith und Kay ein kontinuierlich, fragiles Verhalten vorgeschlagen [196]. Diese Annahme basiert auf Diffusionsdaten für Temperaturen⁵ in der Nähe von $T = 150 \text{ K}$, aus einer TPD-Studie anhand eines Austauschs von H_2^{16}O - und H_2^{18}O -Molekülen zwischen dünnen Filmen aus LDL (ASW). Dabei zeigten die Diffusionskoeffizienten D eine steile Temperaturabhängigkeit und ließen sich über eine gemeinsame VFT-Gleichung mit Ergebnissen früherer Studien der Wasserdiffusion für Temperaturen oberhalb von T_H beschreiben. Die Diffusionskoeffizienten sind ebenfalls in Abb. 6 zusammen mit der entsprechenden VFT-Kurve dargestellt. Man erkennt, dass die gezeigte VFT-Kurve dem Verhalten der $\text{D}_2\text{O}/\text{LiCl}$ -Lösung sehr ähnlich ist.

⁵ Der Temperaturbereich liegt hierbei innerhalb des „no man’s land“

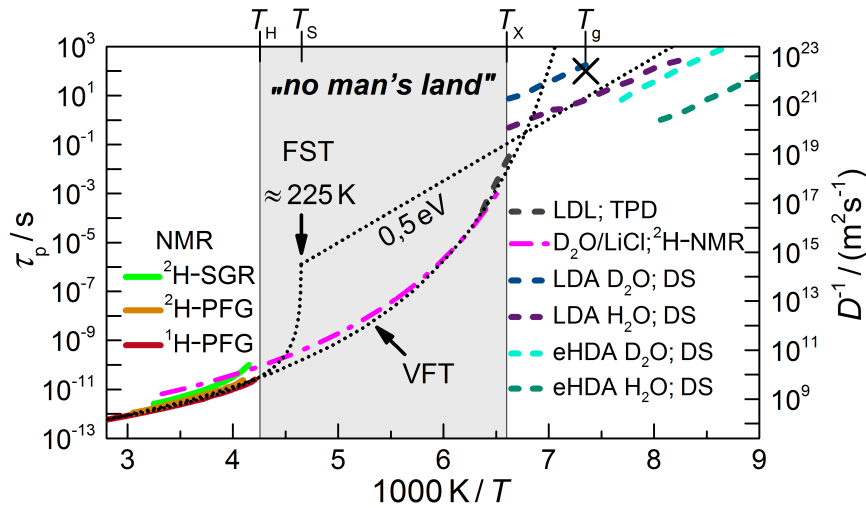


Abb. 6: Literaturergebnisse der temperaturabhängigen Wasserdynamik aus unterschiedlichen experimentellen Methoden. Die homogene Nukleationstemperatur T_H und die Kristallisationstemperatur T_X grenzen das „no man's land“ (schattierter Bereich) ein. Für den Temperaturbereich darüber sind Peak-Korrelationszeiten τ_p für D_2O aus 2H -NMR-SGR (grüne Linie) und reziproke Selbstdiffusionskoeffizienten $1/D$ für H_2O (rote Linie) und D_2O (gelbe Linie) aus 1H - und 2H -PFG-NMR gezeigt [173, 89, 83]. Die beiden Ordinaten spannen jeweils Bereiche gleicher Größenordnung auf. Für den Temperaturbereich unterhalb von T_X sind Ergebnisse für τ_p aus DS für HDA/HDL sowie für LDA/LDL jeweils für H_2O und D_2O aufgetragen [125]. Das Kreuz markiert den kalorimetrischen Glasübergang bei $T_g = 136\text{ K}$ für LDA/LDL H_2O [105, 114, 190]. Gezeigt sind ebenfalls Werte für $1/D$ aus TPD (gestrichelte Linie), welche in den Bereich des „no man's land“ reichen [196]. Ebenfalls sind Ergebnisse für eine $D_2O/LiCl$ -Lösung im molaren Verhältnis von 7 : 1 gezeigt [187]. Die gepunkteten Linien demonstrieren unterschiedliche hypothetische Szenarien für die Dynamik innerhalb des „no man's land“. Zum einen ist eine VFT-Gleichung, Gl. (27) verdeutlicht, welche einem fragilen Verhalten bis in den Bereich des Glasübergangs folgt und die Temperaturabhängigkeit von D^{-1} bei hohen Temperaturen mit der aus TPD bei tiefen Temperaturen vereint. Ebenfalls veranschaulicht ist ein Potenzgesetz, Gl. (30) mit einer Singularität bei $T_S = 225\text{ K}$. Zudem ist für den Temperaturbereich darunter eine Arrhenius-Geichung, Gl. (26), mit einer Aktivierungsenergie von $E_A = 0,5\text{ eV}$ dargestellt. Bei $T \approx 225\text{ K}$, wenn sich diese beiden Temperaturabhängigkeiten kreuzen, ließe sich ein FST erwarten.

4 Flüssigkeiten im *Confinement*

Um die Eigenschaften der Dynamik zu verstehen, sind experimentelle Daten im Bereich des „*no man's land*“ essentiell. Durch die Verwendung von *Confinement* lässt sich die Kristallisation im entscheidenden Temperaturbereich verhindern. Jedoch ist unklar, welche Relevanz die so gewonnenen Ergebnisse hinsichtlich des Verhaltens von *Bulk*-Wasser haben, da die Dynamik vom verwendeten *Confinement* möglicherweise stark beeinflusst werden kann.

Grundsätzlich können unterschiedliche *Confinement*-Effekte zusammenwirkend auf die Dynamik von Flüssigkeiten auftreten. Adhäsive Kräfte an Oberflächen hemmen in der Regel die Beweglichkeit angrenzender Flüssigkeitsmoleküle. Dabei kann die chemische Struktur der Oberfläche eine entscheidende Rolle spielen [172]. Häufig findet man für Flüssigkeiten im *Confinement* eine deutlich heterogenere Dynamik [147, 137, 71, 220]. Diese Beobachtungen können basierend auf den Erkenntnissen aus MD-Simulationen an Wasser in porösem *Confinement* verstanden werden [112, 176, 70]. Ortsaufgelöste Studien der Translations- und Rotationsbewegung in Poren mit einem Durchmesser von 2-5 nm zeigen starke Mobilitätsgefälle quer durch die Poren. Während die Dynamik in der Porenmitte der im *Bulk* ähnelt, wurde bei Annäherung an die Porenwände eine starke Verlangsamung und eine zunehmende Heterogenität gefunden. Ebenfalls können Dichteeffekte auftreten, falls die *Confinement*-Größe nur wenige Gastmoleküle zulässt. Die Moleküle können sich dann nicht mit der gleichen Packungsdichte anordnen wie im *Bulk*. Die Zunahme des mittleren freien Volumens führt dann zu einer erhöhten Mobilität [233]. Ebenfalls lässt sich annehmen, dass die Dynamik entscheidend beeinflusst wird, falls eine mit sinkender Temperatur wachsende Kooperativität die *Confinement*-Größe erreicht. Dabei werden unterschiedliche Ansichten vertreten, welche Auswirkungen das erwarten lässt. Manch einer vermutet, dass sich eine schnellere Dynamik ergeben würde, falls ein weiterer Anstieg der kooperativen Längenskala verhindert wird [179, 155]. Tatsächlich findet man für Systeme, bei denen nur einige wenige Moleküle entlang des Querschnitts nebeneinander passen, in einigen Fällen eine *Arrhenius*-artige Temperaturabhängigkeit, woraus bei tiefen Temperaturen eine schnellere Dynamik als im *Bulk* folgt [93, 92]. Moleküle in unmittelbarer Nähe und solche in größeren Distanzen zur Grenzfläche sollten jedoch nicht unabhängig, strukturell relaxieren können, wenn die Kooperativität die gleiche Größenordnung wie das *Confinement* erreicht. Das wiederum ließe auf eine langsamere Dynamik schließen, wenn sich die reduzierte Beweglichkeit an der Grenzfläche auf entferntere Moleküle auswirken sollte [175]. Wenn die Bewegung eines Moleküls ebenfalls Bewegungen benachbarter Moleküle innerhalb der mit sinkender Temperatur wachsenden kooperativen Region voraussetzt, könnte man erwarten, dass keine Strukturrelaxation mehr stattfinden kann, wenn kooperative Regionen die *Confinement*-Abmessungen überschreiten. Es wird zum Teil angenommen, dass unterhalb einer solchen Temperatur nur noch rein lokale Sekundärprozesse beobachtet werden [209, 208]. Für individuelle Systeme kann also infolge aller zusammenwirkenden Effekte sowohl schnellere als auch langsamere Dynamik resultieren.

Für einige Flüssigkeiten, wie zum Beispiel für Benzol, Ethylenbenzol, Benzylalkohol, Diethylether, Ortho-Terphenyl beobachtete man in nanoporösen Materialien wie etwa in MCM-41 oder in Vycor-Glass eine erhöhte Dynamik gegenüber im *Bulk* [202, 233, 127, 96, 97]. Für eine Vielzahl anderer Substanzen, wie zum Beispiel für Isopropanol, Propylenglycol, n-Hexadecane, Propylencarbonate wurde hingegen eine langsamere Dynamik beobachtet [202, 171]. Für einige Systeme ließ sich lediglich eine erhöhte Heterogenität jedoch keine Unterschiede hinsichtlich der Peak-Korrelationszeiten feststellen [11, 211, 147, 93].

4.1 Glycerin im *Confinement*

Für Glycerin ergaben zwei unabhängige Studien mit MD-Simulationen sowohl in Kohlenstoffnanoröhrchen als auch in Silikananoporen jeweils eine verlangsamte Dynamik gegenüber der im *Bulk* [47, 26]. Für Glycerin in Vycor-Glas wurde mittels *Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie* ebenfalls eine langsamere Dynamik bei tiefen Temperaturen beobachtet, welche sich durch eine erhöhte Glasübergangstemperatur äußerte [178]. Ebenfalls eine reduzierte Reorientierungsdynamik geht aus einer ^2H -NMR-Studie für Glycerin an Proteinmatrizen (Elastin) hervor [88]. Wiederum in Mikroemulsionströpfchen zeigten sich übereinstimmend in DS- und ^2H -NMR-Untersuchungen keine signifikanten *Confinement*-Effekte [122].

In einer DS-Studie von Elamin et al. wurde eine deutlich erhöhte Mobilität in MCM-41-Poren mit $d = 2,1 \text{ nm}$ beobachtet [53]. Es wurden dabei von Korrelationszeiten berichtet, welche zum Teil um mehr als zwei Größenordnungen kürzer waren als für Glycerin im *Bulk* aber einer vergleichbaren Temperaturabhängigkeit folgten. In dieser Studie fanden ebenfalls Untersuchungen von Glycerin-Wasser-Mischungen statt, welche für die Dynamik in Silikaporen eine schwache und teilweise unsystematische Konzentrationsabhängigkeit ergaben, während für entsprechende Mischungen im *Bulk* mit höherem Wasseranteil stets schnellere Dynamik einhergeht. Eine im *Confinement* über den gesamten Temperaturbereich derart erhöhte Mobilität scheint im Grunde sehr ungewöhnlich. Da das verwendete Silikamaterial stark hygroskopisch ist, wäre es denkbar, dass in dieser Studie vor der Zugabe der Mischung noch gewisse Wassermengen in den Poren vorhanden waren, sodass anschließend möglicherweise veränderte Konzentrationen vorgelegen haben könnten. Im Gegensatz zu Wasser stellt Glycerin eine leicht zu unterkühlende glasbildende Flüssigkeit dar. Die Dynamik für *Bulk*-Glycerin ist dabei durch zahlreiche Untersuchungen sehr gut charakterisiert [15, 120, 186, 134, 20, 86, 119]. Ein Vergleich mit dem Verhalten der Reorientierungsdynamik für Glycerin in Silikamatrizen bietet daher die Möglichkeit generelle *Confinement*-Effekte für wasserstoffbrückenbildende Flüssigkeiten zu identifizieren. Darüber hinaus sind Glycerinmoleküle sehr hydrophil und stabile Mischungen sind auch mit hohen Wasseranteilen möglich [86]. Für solche Systeme sind jedoch außer denen von Elamin et al. keine Ergebnisse bekannt. Deshalb werden im Rahmen dieser Arbeit weitere Untersuchungen an Glycerin sowie binären Mischungen mit Wasser in MCM-41 durchgeführt.

4.2 Wasser im Confinement

Um die Dynamik von flüssigem Wasser im Bereich des „no man’s land“ zu studieren, wurden zuvor unterschiedliche nanoporöse Materialien, zum Beispiel Vycor-Gläser, mineralische Tone, Zeolite oder MCM-41 sowie etliche weitere nanoporöse Arten von *Confinement* verwendet [33, 220, 232, 12, 163, 182, 31]. Wenn sich universelle Eigenschaften in unterschiedlichen Arten von *Confinement* oder anderen Systemen beobachten lassen, könnte dies darauf hinweisen, dass entsprechende Befunde ebenfalls für das Verhalten von *Bulk*-Wasser repräsentativ sind.

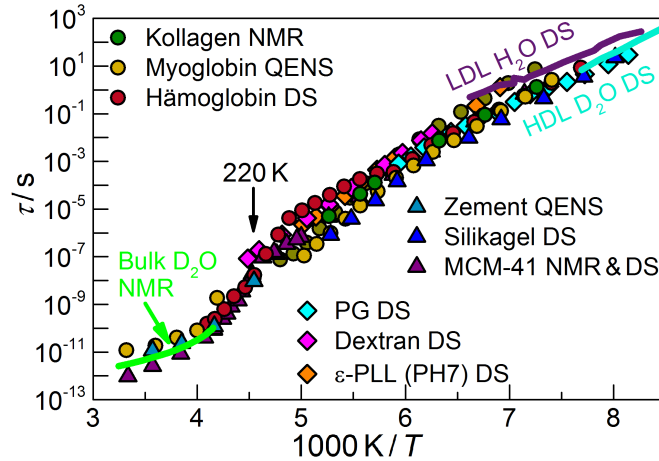


Abb. 7: Ergebnisse für Wasser in unterschiedlichen Umgebungen. Dargestellt sind Korrelationszeiten τ aus den in den Legenden angegebenen Methoden für Wasser in Mischungen (Diamanten) mit PG [32], Dextran [42] und ϵ -PLL [40], für Wasser an Proteinmatrizen (Kreise): Kollagen [136], Myoglobin [52, 28] und Hämoglobin [99], sowie für Wasser in nanoporösen Materialien (Dreiecke): Zement [234], Silikagel [28], MCM-41 [124]. Zum Vergleich sind Korrelationszeiten für *Bulk*-D₂O, für *Bulk*-LDL-H₂O und *Bulk*-HDL-D₂O aufgetragen [173, 125]. Für alle Systeme zeigt sich bei hohen Temperaturen $T > 220$ K eine fragile und bei tiefen T eine *Arrhenius*-artige Temperaturabhängigkeit.

Vergleichend sind in Abb. 7 jeweils anhand von drei Beispielen Korrelationszeiten für unterschiedliche Systeme aufgetragen. Neben Literaturdaten für Wasser innerhalb starrer, nanoporöser Materialien: Zement [234], Silikagel [28], MCM-41 [124] jeweils aus QENS-, ²H-NMR- oder DS-Studien sind ebenfalls solche für Mischungen oder Lösungen mit: Propylenglykol [32], Dextran [42], ϵ -Polylysin (ϵ -PLL) [40] sowie für hydratisiertes Wasser an Proteinoberflächen: Kollagen [136], Myoglobin [52, 28], Hämoglobin [99] gezeigt. Zwar unterscheiden sich die Korrelationszeiten für die verschiedenen Systeme teilweise um bis zu zwei Größenordnungen, jedoch zeigen sich dabei einige scheinbar universelle Eigenschaften, obwohl sich in den unterschiedlichen Systemen die jeweilige Umgebung der Wassermoleküle hinsichtlich der chemischen Struktur, Molekülgröße, Hydrophilizität bzw. Polarität, PH-Wert, *Confinement*-Größe oder Oberflächenbeschaffenheit substantiell unterscheidet. An den gezeigten Beispielen erkennt man, dass die Korrelationszeiten bei tiefen Temperaturen jeweils einem ähnlichen *Arrhenius*-Gesetz mit $E_A \approx 0,5$ eV folgen. Ein solches Verhalten wurde für

zahlreiche weitere Systeme mit unterschiedlichen Methoden beobachtet und scheint somit eine charakteristische Wassereigenschaft bei tiefen Temperaturen darzustellen, welche möglicherweise mit dem Aufbrechen zweier Wasserstoffbrücken in Zusammenhang stehen könnte.

Bei höheren Temperaturen oftmals in der Nähe von $T \approx 220\text{ K}$ kommt es zu einem mehr oder weniger scharfen Übergang der Temperaturabhängigkeit. Im Temperaturbereich darüber zeigt sich ein deutlich fragileres Verhalten. Für einen Vergleich mit *Bulk*-Wasser sind in Abb. 7 zusätzlich Korrelationszeiten τ für *Bulk*-D₂O aus ²H-NMR-SGR sowie für LDA/LDL-H₂O und HDA/HDL-D₂O aus DS-Untersuchungen aufgetragen [173, 125]. Es ist bemerkenswert, dass für alle Systeme eine recht hohe Übereinstimmung der Korrelationszeiten mit denen für *Bulk*-Wasser sowohl im Temperaturbereich oberhalb als auch unterhalb des „*no man's land*“ beobachtet wird.

Trotz dieser Analogien zeigen sich für einige andere Systeme durchaus stärkere Abweichungen. Im Fall von Mischungen und Lösungen wird die Wasserdynamik oftmals stark durch Wechselwirkungen mit benachbarten Molekülen der anderen Substanzen beeinflusst [208]. Für auf molekularen Skalen homogene Mischungen resultiert häufig eine kollektive Dynamik, welche keine typischen Charakteristika von Wasser mehr erkennen lässt [86]. Auch in Mikroemulsionströpfchen werden die Eigenschaften von Wasser durch die umgebenden Tenside beeinflusst [84, 200]. Wegen dem starken Einfluss erscheinen Mischungen oder Lösungen mit niedermolekularen Substanzen sowie Mikroemulsionen weniger zum Studium der Dynamik von tief unterkühltem Wasser geeignet. In einigen Studien der Wasserdynamik an Proteinmatrizen wurde bei $T \approx 225\text{ K}$ ein FST beobachtet [38, 52, 59, 99]. Hingegen konnte ein solcher in anderen nicht gefunden werden [219, 63, 107, 164]. Insbesondere für geringe Hydratationsgrade wurde für Wasser an Proteinoberflächen eine deutlich langsamere und auch bei hohen Temperaturen eher *Arrhenius*-artige Dynamik beobachtet. Für Protein-Wasser-Systeme wird der Hydratationsgrad durch partielle Kristallisation begrenzt, sodass sich die Proteinoberflächen zum Teil stark auf die Eigenschaften der Wassermoleküle auswirken können. Unterschiede zwischen der Wasserdynamik verschiedener Systeme zeigen sich am deutlichsten bei hohen Temperaturen. Möglicherweise spielt auch der PH-Wert eine signifikante Rolle. Beispielsweise zeigte sich im Fall von ϵ -PLL-Wasser-Lösungen, dass sich die Reorientierungsdynamik im Bereich unterhalb von $T = 200\text{ K}$ um etwa eine Größenordnung verlangsamt, wenn der PH-Wert von 7 auf 10 erhöht wird [40].

Viele nanoporöse Materialien weisen eine unregelmäßige, schlecht definierte innere Struktur mit breiter Verteilung von Porengrößen auf. Unklar bei solch unregelmäßigen Poren ist auch der genaue Füllmechanismus, sodass möglicherweise manche Bereiche vollständig durch kapillare Kondensation gefüllt sind, dagegen Wasser in andere gar nicht eindringt oder nur die Porenoberfläche benetzt. Außerdem sind die porösen Strukturen in einigen Fällen relativ groß, wie etwa bei Vycor-Glas im Bereich von etwa 5 nm, sodass eine effektive Unterdrückung der Kristallisation, außer für eine dünne Schicht an den Porenwänden, nicht erzielt werden kann. Dagegen ist die *Confine*-

ment-Größe für andere Materialien sehr gering, wie im Fall der Zeolite, bei denen die Porendurchmesser meist nicht deutlich größer als 1 nm sind.

4.3 Wasser- ϵ -Polylysin-Lösungen

Bei DS-Studien von Cervený et al. an hydratisiertem Lysin und ϵ -PLL wurden in den dielektrischen Spektren 4 unterschiedliche Bewegungsprozesse P1 bis P4 beobachtet [208, 154, 41, 42]. In Abb. 8 sind Peak-Korrelationszeiten τ_p für eine ϵ -PLL-Wasser-Lösung mit einem Gewichtsanteil des Wasser von 35% und einem PH-Wert von 10 aufgetragen [41, 42]. Dabei wurde für die jeweils mit einer Cole-Cole-Funktion ausgewerteten Bewegungsprozesse gefolgert, dass P1, P2 und P3 unterschiedliche, dynamische Prozesse für Wasser darstellen und P4 der Strukturrelaxation von ϵ -PLL entspricht. P3 wurde der Strukturrelaxation von angrenzendem Wasser und P2 der Wasserdynamik in größerer Distanz zu den ϵ -PLL-Molekülen zugeschrieben. Dabei wurde angenommen, dass P3 stark mit der Dynamik von ϵ -PLL gekoppelt ist und dass P2 unterhalb des Glasübergangs von ϵ -PLL lediglich einen Sekundärprozess von Wasser darstellt.

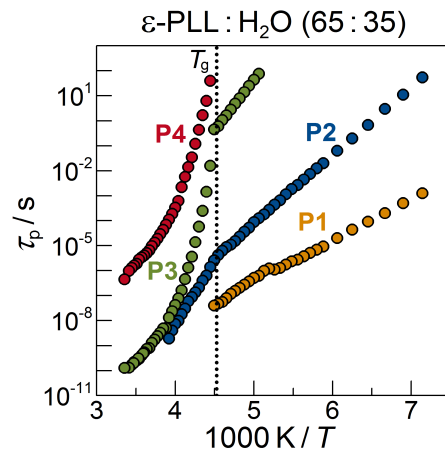


Abb. 8: Ergebnisse aus DS für eine ϵ -PLL-Wasser-Lösung im Massenverhältnis 65 : 35 und PH-Wert 10. Aufgetragen ist τ_p für die Prozesse P1 – P4 über die reziproke Temperatur. T_g aus einer begleitenden DSC-Studie ist mit der gepunkteten Linie dargestellt.

Gleiche Annahmen wurden auch für ϵ -PLL-Wasser-Lösungen mit anderen Hydratationsgraden sowie für Lysin-Wasser-Lösungen getroffen. In begleitenden DSC-Studien wurden jeweils kalorimetrische Glasübergänge beobachtet, sobald die Korrelationszeiten für P4 etwa 100 s erreichten. Damit einhergehend zeigte sich für P3 und für P2 jeweils ein Übergang zu einer Arrhenius-artigen Temperaturabhängigkeit.

Der Prozess P2 zeigt sich für die Wasserdynamik bei einer Vielzahl anderer Systeme, siehe Abb. 7 aus Kap. 4.2. P2 scheint somit gewisse universelle Wassereigenschaften widerzuspiegeln. Der Ursprung von Prozess P1 ist nicht vollständig geklärt [210, 151].

Für verschiedene Protein-Wasser-Systeme, wie zum Beispiel für hydratisiertes Myoglobin, Hämoglobin oder Albumin aus Rinderserum beobachtete man zuvor ebenfalls 4 unterschiedliche Bewegungsprozesse, wobei die beiden langsamsten Prozesse der Proteindynamik zugeordnet wurden, im Gegensatz zu obiger Interpretation für ϵ -PLL-Wasser-Lösungen [99, 100, 157, 193]. Für Proteine-Wasser-Systeme wird zum Teil angenommen, dass die Strukturrelaxation, für welche Bewegungen auf größeren Skalen erfolgt, durch Bulk-artiges Wasser in größerer Entfernung und ein schnellerer, eher lo-

kaler Prozess durch angrenzendes Hydrationswasser angetrieben wird [55].

Ein starker Hinweis darauf, dass es sich im Fall der PLL-Wasser-Systeme bei P3 um einen weiteren Wasserprozess handelt, wird von Cervený et al. darin gesehen, dass die dielektrische Stärke systematisch mit höherem Wassergehalt ansteigt. Cervený et al. vertreten das sogenannte *slaving concept*, welches besagt, dass die Dynamik des Wassers die Bewegung der ϵ -PLL-Moleküle antreibt. Dies wurde anhand einer Auftragung der Werte für P3 gegen solche für P4 bei jeweils gleichen Temperaturen verdeutlicht, wobei sich in dieser Darstellung eine Gerade ergibt, was zeigt, dass die Temperaturabhängigkeit für P3 und P4 näherungsweise die gleiche ist, auch wenn beide Prozesse auf unterschiedlichen Zeitskalen stattfinden.

Es stellt sich die Frage, wieso im Fall von ϵ -PLL keine zwei mit den beiden Proteinprozessen vergleichbaren Prozesse stattfinden, hingegen jedoch zwei unterschiedliche Wasserprozesse vorliegen sollten. Da es die NMR ermöglicht, dynamische Prozesse spektral aufzulösen, kann diese genutzt werden, um die Prozesse P1 – P4 unterschiedlichen Molekülen oder molekularen Gruppen zuzuordnen. Im Rahmen dieser Arbeit finden aus diesem Grund unterschiedliche ^1H - und ^2H -NMR-Experimenten an einer ϵ -PLL-Wasser-Lösung statt.

4.4 Wasserdynamik in mesoporösen Silikamaterialien

Mesoporöse Silikamaterialien MCM-41 welches erstmals in den frühen 1990er Jahren und SBA-15 welches erstmalig in den späten 1990er Jahren hergestellt wurde [118, 235], stellen durch ihre wohldefinierte, zylindrische Architektur mit einstellbaren Porendurchmessern d im Nanometerbereich besonders geeignete Wirtsmaterialien dar [72]. Dabei definiert die Bezeichnung mesoporös den Bereich des Porendurchmessers mit $2\text{ nm} < d < 50\text{ nm}$. Bei kleinerem d spricht man von Mikroporen und bei größeren von Makroporen [39]. MCM-41 und SBA-15 zeichnen sich durch eine reguläre, hexagonale Anordnung von Kanälen mit einheitlichen Porendurchmessern aus, welche bei der Synthese gezielt variiert werden können. Die Längen der Poren übersteigt die Durchmesser d um mehr als zwei Größenordnungen. Sowohl MCM-41 als auch SBA-15 weisen eine schmale Verteilung von d auf. Insbesondere für SBA-15 ist jedoch bekannt, dass die Silikawände zusätzlich eine gewisse Mikroporosität aufweisen können [64]. Durch die einheitlichen Porengrößen sind die Schmelztemperaturen T_m für Wasser in mesoporösen Silikamatrizen definiert, vgl. Kap. 2. Darüber hinaus findet die Kristallisation innerhalb der Silikaporen nur teilweise statt. Im Zwei-Phasenregime liegt zwischen den Porenwänden und der Kristallite eine nichtgefrierende Grenzschicht vor. Diese bleibt auch unterhalb von T_m für Untersuchungen der Dynamik zugänglich. Die Eigenschaften von flüssigem Wasser können sich jedoch bei partieller Kristallisation durch die plötzliche Reduktion des freien Porenvolumens stark ändern, was bei der Auswertung und der Interpretation von Messwerten stets berücksichtigt wird.

Aus einigen früheren Studien der Wasserdynamik in mesoporösem Silika gingen zum Teil unterschiedliche Befunde hervor, weshalb bis heute die Eigenschaften der Dyna-

mik von flüssigem Wasser in nanoskopischem *Confinement* und der Beziehung zum Verhalten von *Bulk*-Wasser Gegenstand kontroverser Diskussionen sind [142, 54, 208, 182, 124, 31, 207, 230]. Die Interpretation der Ergebnisse ist hinsichtlich der Fragilität, eines möglichen FST, sowie dem Glasübergang für *Bulk*-Wasser von essentieller Bedeutung. Sowohl für die lokale als auch für die langreichweitige Dynamik wurden zum Teil scharfe Übergänge in der Temperaturabhängigkeit nahe $T = 225$ K beobachtet, welche als Hinweis für einen FST gedeutet wurden, der mit dem flüssig-Flüssig-Phasenübergang einhergehe. Dagegen ließ sich in anderen Studien kein solch scharfes Abknicken bei dieser Temperatur beobachten. In Abb. 9 sind entsprechende experimentelle Befunde gezeigt und jeweils individuelle Interpretationen verdeutlicht.

Ein Übergang der Temperaturabhängigkeit wurde sowohl von Faraone et al. in einer QENS-Studie der lokalen Rotationsdynamik als auch bei Untersuchungen der Selbstdiffusion von Mallamace et al. mit ^1H -PFG-NMR beobachtet. Es wurden in beiden Studien die selben MCM-41-Materialien verwendet. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abb. 9 a) dargestellt. Dabei ereignete sich der Übergang für zwei unterschiedliche Porendurchmesser⁶, welche mit $d = 1,4$ nm und $d = 1,8$ nm angegeben wurden, im Wesentlichen bei der gleichen Temperatur von ≈ 225 K. Der daraus gefolgerte FST ist anhand der Linien verdeutlicht. Vergleicht man die Resultate aus beiden Methoden miteinander, so erkennt man, dass die Werte für $1/D$ über den gesamten Temperaturbereich einer signifikant schwächeren Temperaturabhängigkeit folgen als im Fall von $\langle\tau\rangle$. Dennoch wird davon berichtet, dass sich bei $T = 225$ K der *Stokes-Einstein-Breakdown* zeige, vgl. Kap. 2, was als weitere Manifestation des Übergangs von einer HDL- zur LDL-artigen Struktur anzusehen sei [142, 141, 140]. Die Ergebnisse der Diffusionskoeffizienten zeigen dabei sehr ähnliche Werte wie solche für *Bulk*-H₂O ebenfalls aus ^1H -PFG-NMR, was ebenfalls in Abb. 9 a) verdeutlicht ist [142]. Sowohl für die Rotation als auch für die Translation ergeben sich für Temperaturen unterhalb von $T = 225$ K sehr niedrige Aktivierungsenergien mit $E_A \approx 0,2$ eV jeweils aus der Anpassung einer *Arrhenius*-Gleichung [142]. Eine derart schwache Temperaturabhängigkeit ist unvereinbar mit dem Tieftemperaturverhalten, welches bei einer Vielzahl weiterer Studien von Wasser im *Confinement* beobachtet wurde. Von einigen Forschern wie Chen, Faraone, Mallamace et al. wird dennoch geglaubt, dass für die Strukturrelaxation bei dieser Temperatur der vorhergesagte FST erfolgt, welcher mit dem Überqueren der *Widom line*, vgl. Kap. 3, assoziiert wird. Außerdem wird angenommen, dass dieser Befund ebenfalls übertragbar auf die Dynamik von *Bulk*-Wasser sei [54, 128, 142, 141]. Ein vergleichbares Abknicken der Korrelationszeiten ging ebenfalls aus zahlreichen weiteren QENS-Studien hervor, wie zum Beispiel an Wasser an Proteinoberflächen, an unterschiedlichen Festkörperoberflächen oder Wasser-LiCl-Lösungen [38, 145, 145]. Hierbei ist anzumerken, dass eventuell unterhalb von $T = 225$ K mit $\tau \approx 10^8$ s die instrumentelle Zeitauflösung erreicht wurde, sodass ein Abknicken der Korrelations-

⁶ Porengrößenbestimmung mit Neutronenstreuung von Soper des ebenfalls von Faraone et al. verwendete MCM-41-Material (C12) ergab $d = 2,4$ nm anstatt $1,4$ nm, worauf explizit hingewiesen wird [197]. Darüber hinaus erscheinen solch kleine d sehr ungewöhnlich gegenüber denen aus zahlreichen weiteren Synthesen [110, 98, 48, 161, 223], was darauf hinweist, dass die beiden angegebenen Werte $1,4$ nm und $1,8$ nm hinsichtlich des eigentlichen Durchmessers zu klein sind.

zeiten dann nicht mit den Eigenschaften der Wasserdynamik in Verbindung gebracht werden könnte [51, 139, 50]. Ergebnissen der Selbstdiffusion aus einer früheren PFG-NMR-Studie an H_2O in MCM-41 von Stallmach et al. wurden bei der Interpretation nicht berücksichtigt. Diese ergab eine starke Verlangsamung innerhalb der Poren trotz eines größeren Porendurchmessers von 3 nm. Um die Ursache dieser Diskrepanz zu klären, finden im Rahmen dieser Arbeit NMR-Untersuchungen der Selbstdiffusion von Wasser in MCM-41 und SBA-15 mit unterschiedlicher Porengröße unter Berücksichtigung der speziellen Porengeometrie bei der Analyse der Messdaten statt.

In nachfolgenden DS-Studien der Wasserreorientierung in MCM-41-Poren mit $d = 2,1$ nm und $d = 3,6$ nm von Swenson et al. wurde bei $T \approx 225$ K kein scharfes Abknicken der Korrelationszeiten beobachtet [87, 208]. Die Ergebnisse für $d = 2,1$ nm sind in Abb. 9 b) zusammen mit den QENS-Daten von Faraone et al. dargestellt. Dagegen zeigte sich für beide untersuchten Porengrößen jeweils ein deutlich schwächerer Übergang in der Temperaturabhängigkeit bei $T = 180$ K. Unterhalb dieser Temperatur folgten die Korrelationszeiten einem *Arrhenius-Gesetz* mit einer Aktivierungsenergie von $E_A = 0,5$ eV. Dieser Wert ist somit deutlich höher als im Fall der QENS- sowie der PFG-NMR-Studie und wurde zuvor ebenfalls für eine Vielzahl weiterer Systeme beobachten, siehe Abb. 7. Im Bereich hoher Temperaturen $T \geq 225$ K zeigen die DS-Ergebnisse eine gute Übereinstimmung mit denen aus QENS. Der Übergang bei $T = 180$ K wird auf die endliche *Confinement*-Größe zurückgeführt. Es wird argumentiert, dass sich die α -Relaxation ändern muss, wenn die mit sinkender Temperatur wachsende Kooperativität die *Confinement*-Größe erreicht, vgl. Kap. 2 [208, 33]. Insbesondere wird vermutet, dass nach dem Erreichen der *Confinement*-Größe die Strukturrelaxation verschwindet, sodass unterhalb einer gewissen Temperatur lediglich rein lokale Bewegungen stattfinden können, welche möglicherweise einen β_{JG} -Prozess darstellen. Jedoch weist Swenson selbst explizit darauf hin, dass für keine andere Flüssigkeit im *Confinement* bekannt ist, dass eine bei hohen Temperaturen beobachtbare α -Relaxation unterhalb einer bestimmten Temperatur verschwindet [207].

Alternativ wurde von Sattig et al. vorgeschlagen, dass sich die Eigenschaften der Dynamik infolge von partieller Kristallisation im Poreninneren ändern [124, 183, 182, 176, 46]. In einer kombinierten Studie aus ^2H -NMR und DS zeigte sich für MCM-41 mit angegebenem Porendurchmesser⁷ von 2,5 nm (C14*) während des Herunterkühlens bei $T = 220$ K ein plötzlicher Übergang von einem fragilen zu einem *Arrhenius*-artigen Verhalten [124]. Aus begleitender DSC-Untersuchung ging $T_m = 221$ K hervor, weshalb vermutet wurde, dass der Übergang infolge des Gefrierens einsetzt. Speziell wurde angenommen, dass mit dem verringerten Porenraum eine drastische Änderung der Strukturrelaxation einhergeht, welche sich in einer Änderung der Temperaturabhängigkeit von einem eher *Bulk*-artigen, fragileren zu einem grenzflächendominierten Verhalten mit geringerer Fragilität äußern würde. Außerdem wurde geglaubt, dass es sich unterhalb von T_m bei dem in den ^2H -NMR- und den DS-Studien beobachteten Prozess nicht mehr um die Strukturrelaxation, sondern um einen Sekundärprozess handelt, für den

⁷ Der angegebene Porendurchmesser wird im Rahmen dieser Arbeit durch eine erneute Auswertung der früheren Messdaten auf $d = 2,8$ nm bestimmt.

sich ein weiterer, schwächerer Übergang zeigt, sobald für die Strukturrelaxation des Grenzflächenwassers bei etwa $T = 180\text{ K}$ der Glasübergang erfolgt. Ebenfalls fanden weitere NMR-Untersuchungen von Sattig et al. an dem selben MCM-41-Material mit $d = 2,1\text{ nm}$ statt, welches ebenfalls von Swenson et al. verwendet wurde. Die entsprechenden Daten der D_2O -Dynamik in $2,1\text{ nm}$ - und $2,5\text{ nm}$ -Poren sind zusammen mit denen von Swenson et al. in Abb. 9 c) aufgetragen.

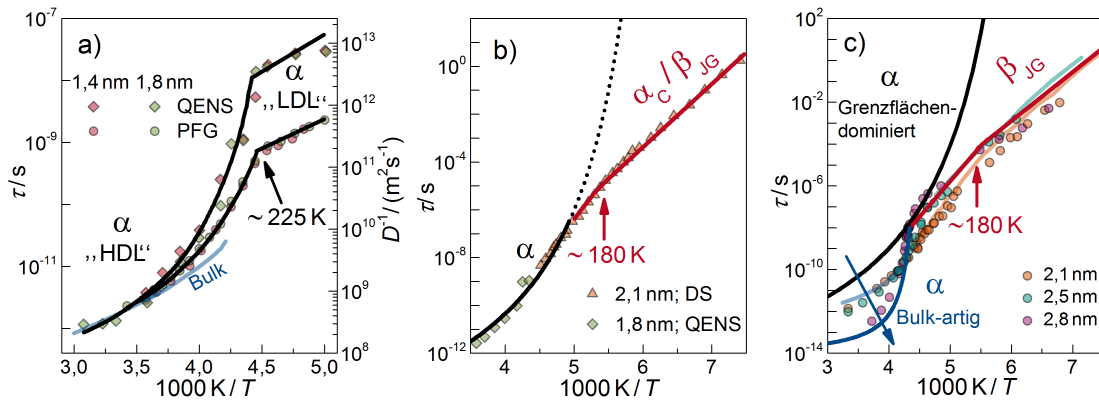


Abb. 9: Interpretationen der Wasserdynamik in MCM-41-Poren. In Teilbild a) sind für $d = 1,4\text{ nm}$ und $1,8\text{ nm}$ Reorientierungskorrelationszeiten τ aus QENS (Diamanten) und reziproke Selbstdiffusionskoeffizienten D^{-1} aus ^1H -PFG-NMR (Kreise) dargestellt [142, 54, 140]. Die entsprechenden Ordinaten spannen jeweils Bereiche gleicher Größenordnung auf. In einer Interpretation wird das mit den schwarzen Linien verdeutlichte Abknicken bei $T \approx 225\text{ K}$ auf den FST des α -Prozesses zurückgeführt. Zum Vergleich sind ebenfalls Ergebnisse der *Bulk*- H_2O -Diffusion aufgetragen [142]. In b) sind DS-Daten einer Studie an H_2O in MCM-41 mit $d = 2,1\text{ nm}$ (Dreiecke) zusammen mit den QENS-Daten für $d = 1,8\text{ nm}$ aufgetragen [208]. Eine Vermutung ist, dass die bei hohen Temperaturen beobachtete Strukturrelaxation (schwarze, durchgezogene Linie) unterhalb von $T \approx 180\text{ K}$ verschwindet, sodass bei $T < 180\text{ K}$ lediglich ein rein lokaler β_{JG} -Prozess (rote Linie) oder alternativ eine stark vom *Confinement* beeinflusste Strukturrelaxation α_{C} vorzufinden ist, welche nicht mehr repräsentativ für den α -Prozess von *Bulk*-Wasser ist. Charakteristisch für die Temperaturabhängigkeiten der unterschiedlichen Prozesse erfolgt ein Übergang von einem fragilen zu einem starken Verhalten. Die gepunktete Linie zeigt eine Extrapolation der VFT-Gleichung für den α -Prozess hin zu tieferen Temperaturen. In c) sind Ergebnisse für D_2O aus ^2H -NMR (Symbole) in MCM-41 mit $d = 2,1\text{ nm}$, $2,5\text{ nm}$ und $2,8\text{ nm}$ sowie solche aus DS für $d = 2,5\text{ nm}$ (grüne Linie) aufgetragen [124, 182]. Ebenfalls sind die DS-Ergebnisse für $d = 2,1\text{ nm}$ aus b) (orangene Linie) eingezeichnet. Die blaue Linie verdeutlicht die Annahme einer sehr fragilen *Bulk*-artigen Strukturrelaxation. Der α -Prozess für grenzflächendominiertes Wasser nach partieller Kristallisation folgt hingegen einer weniger fragilen Temperaturabhängigkeit (schwarze Linie). Nach dem Gefrieren wird jedoch lediglich ein Sekundärprozess (rote Linie) beobachtet, dessen Temperaturabhängigkeit sich bei der Glasübergangstemperatur des Grenzflächenwassers $T_{\text{g}} \approx 180\text{ K}$ ändert. Die transparente blaue Linie zeigt Literaturwerte aus ^2H -NMR für unterkühltes *Bulk*-Wasser [173].

Wenn der Übergang alleine durch interne Kristallisation begründet wäre, sollte dieser jeweils bei T_m zu beobachten sein. Falls die endliche Größe für den Übergang der Dynamik verantwortlich ist, wäre anzunehmen, dass bei Variation der *Confinement*-Größe eine solche Änderung bei unterschiedlichen Temperaturen auftritt. Um darüber Aufschluss zu erhalten, ist es notwendig die *Confinement*-Größe und damit einhergehend T_m gezielt zu variieren. Außerdem kann es von besonderer Bedeutung sein deutlich größere Poren mit relativ hohen Schmelztemperaturen T_m in die Studie einzubeziehen, sodass im Bereich unterhalb von T_m flüssiges Wasser auch in unmittelbarer Nähe von $T = 225$ K und darunter untersucht werden kann, ohne dass weitere Phasenübergänge mehr stattfinden. Ergebnisse von Sattig et al. für größere Porendurchmesser, welche mit $d = 2,8$ nm und $2,9$ nm angegeben wurden, scheinen jedoch etwas fragwürdig [181]. In Abb. 9 c) sind für $d = 2,8$ nm Ergebnisse gezeigt. Im Bereich hoher Temperaturen liegen hierfür deutlich kürzere Korrelationszeiten vor als für *Bulk*-D₂O, wie man an dem gezeigten Vergleich erkennen kann. Eine Extrapolation der Daten würde außerdem einen sehr ungewöhnlich kleinen Wert für $T \rightarrow \infty$ ergeben.

5 Experimentelle Methoden

5.1 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

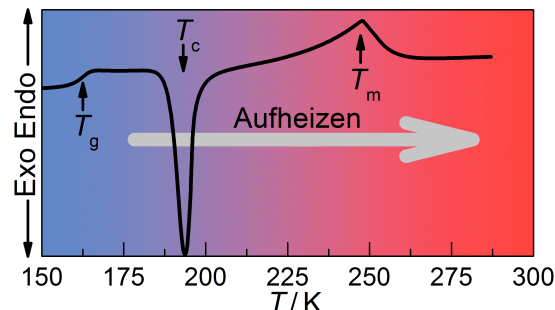


Abb. 10: Beispiel eines DSC-Thermogramms beim Aufheizen einer Glycerin-Wasser-Mischung im Massenverhältnis 50 : 50. Bei $T_g = 162$ K findet der Glasübergang der unterkühlten Flüssigkeit statt. Bei weiteren Aufheizen zeigt sich ein scharfer exothermer Peak bei $T_c = 194$ K, welcher durch sogenannten Nachkristallisation oder auch kalte Kristallisation verursacht wird. Anschließend ereignet sich bei höherer Temperatur der Schmelzvorgang, welcher sich durch einen endothermen Schmelz-Peak mit Maximum bei $T_m = 248$ K äußert.

Die DSC eignet sich zur Bestimmung von spezifischen Wärmekapazitäten, exo- oder endothermen Phasenübergängen, sowie Glasübergängen. Eine detaillierte Beschreibung dieser Methode findet man in [76]. Dabei befindet sich ein Probenziegel, welcher die zu untersuchende Substanz beinhaltet und ein leerer Referenzziegel in thermischem Kontakt zu einem Wärmebad. Mittels flüssigem Stickstoff sowie Heizelementen wird die Temperatur des Wärmebads so geregelt, dass entsprechend einer definierten Heiz- oder Kühlrate die gewünschte Temperatur an der Referenzprobe vorliegt. Thermogramme ergeben sich aus der gemessenen Temperaturdifferenz zwischen Proben- und Referenzziegel, welche bei konstanter Rate proportional zur Wärmekapazität der Probe ist, falls sich keine chemische Reaktion und kein Phasenübergang ereignet. Während eines Phasenübergangs geht die Wärmeenergie in latente Wärme über, sodass die Temperatur des Probenziegels konstant bleibt, sich hingegen die des Referenzziegels weiterhin ändert. Aus der Differenz ergeben sich charakteristische Schmelz- oder Kristallisationspeaks. Der thermodynamische Glasübergang ist dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturrelaxation so langsam wird, dass diese der Temperaturänderung nicht mehr folgen kann, wodurch das untersuchte System in einen Zustand des Ungleichgewichts gerät. Durch den Ergodizitätsverlust entfallen die strukturellen Freiheitsgrade, was sich in einer plötzlichen Verringerung der spezifischen Wärmekapazität bemerkbar macht, wodurch sich in dem Thermogramm die charakteristische Glasstufe ergibt. Dabei wird T_g häufig durch den Wendepunkt festgelegt. Bei gängigen Kühlraten von einigen Kelvin pro Minute zeigt sich dieses Phänomen in etwa, wenn die Zeitkonstante der Strukturrelaxation 100 s beträgt. Bei höherer Kühlrate ergibt sich eine etwas höhere Glasübergangstemperatur. Auch wenn die Relaxation auf der Zeitskala des DSC-

Experiments „eingefroren“ ist, erfolgen auf längeren Zeitskalen Relaxationsprozesse, sodass Systeme energetisch günstigere Konfigurationszustände einnehmen, was mit dem Begriff der Alterung bezeichnet wird. Die Konfiguration eines gealterten Glaszustands entspricht dann dem bei einer niedrigeren Kühlrate und befindet sich näher bei einem hypothetischen, idealen Glaszustand. Übersteigt die Heizrate die zuvor verwendete Kühlrate, gleichbedeutend mit einer zwischenzeitlich eingetretenen Alterung, wird während des Aufheizens beim Übergang zur Flüssigkeit ein gewisser Enthalpiebetrag endotherm freigesetzt („overshoot“), da die Konfiguration mit der geringeren Energie beim Aufheizen bis zum Übergang zur Flüssigkeit konstant bleibt. Ein Beispiel für ein DSC-Thermogramm⁸ ist in Abb. 10 dargestellt.

5.2 Dielektrische Spektroskopie

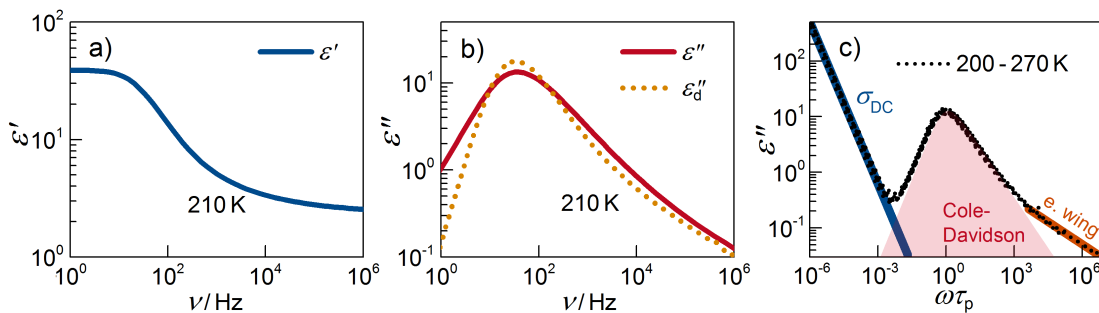


Abb. 11: Beispiele dielektrischer Spektren, aufgenommen an Glycerin. In a) ist der Realteil der Permittivität ϵ' für $T = 210\text{ K}$ aufgetragen. In b) ist für die gleiche Temperatur sowohl ein Spektrum des Imaginärteils ϵ'' (durchgezogene Linie) als auch eines für die logarithmische Ableitung des Realteils ϵ'' (gepunktete Linie) dargestellt. Bei der Darstellung in c) ergibt sich die Abszisse durch Multiplikation der Frequenzen mit der jeweiligen Peak-Korrelationszeit τ_p . Aus der Überlagerung mehrere dielektrischer Spektren aus dem Temperaturbereich von $T = 200\text{ K}$ bis 270 K resultiert eine gemeinsame Masterkurve, welche sich über einen Frequenzbereich von 15 Dekaden erstreckt. Neben dem *Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip* für die Strukturrelaxation, welche einer CD-Funktion entspricht (rote Fläche), verdeutlicht diese Masterkurve ebenfalls die gemeinsame Temperaturabhängigkeit des Leitfähigkeitsbeitrags (blaue Linie) sowie des Hochfrequenzflügels (excess wing: orangene Linie).

In diesem Abschnitt wird eine kurze Einführung in die Methode der DS gegeben. Detaillierte Informationen findet man beispielsweise in [117, 21]. DS-Experimente können sowohl in der Zeit- als auch in der Frequenzdomäne stattfinden, wobei hier ausschließlich solche in der Frequenzdomäne durchgeführt werden. Mit dieser Methode lässt sich die molekulare Reorientierungsdynamik unter anderem in der Nähe von Glasübergängen über viele Größenordnungen studieren, da sich dielektrische Funktionen (Permeabilitäten) abhängig vom verwendeten Aufbau in einem sehr breiten Frequenzfenster untersuchen lassen. Das Probenmaterial befindet sich dabei zwischen zwei planparal-

⁸ Dieses Thermogramm wurde von Christina Lederle aufgenommen.

lenn oder koaxial angeordneten Elektroden. Innerhalb der Probe sind zunächst ohne externes Feld die elektrischen Dipole im thermodynamischen Gleichgewicht zufällig ausgerichtet. Ein extern angelegtes elektrisches Feld führt zu einer Umorientierung der Dipole, sodass sich ein neues Gleichgewicht mit einer gewissen Vorzugsrichtung entlang des Feldes einstellt, was zu einer dielektrischen Verschiebung D bzw. elektrischen Polarisierung P (Orientierungspolarisation) führt, wodurch sich die Permeabilität ϵ oder die Suszeptibilität χ der Probe ergibt mit:

$$D = P + \epsilon_0 E = \epsilon_0 (1 + \chi) E = \epsilon_0 \epsilon E \quad (31)$$

Dabei bezeichnet $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm}$ die elektrische Feldkonstante oder Permeabilität des Vakuums. Die Dipole ändern ihre Ausrichtung dabei nicht instantan sondern relaxieren mit der Zeit in den neuen Gleichgewichtszustand. Angetrieben durch molekulare Fluktuationen, kommt es mit der gleichen Zeitabhängigkeit nach Abschalten des Feldes zur erneuten Relaxation der zuvor ausgerichteten Dipole. Die Relaxationsfunktion ist dabei durch die Korrelationsfunktion F_1 der Orientierungen der elektrischen Dipole bezüglich des externen Feldes bestimmt, vgl. Kap. 2.

Bei der frequenzabhängigen DS, legt man an der Probe ein Wechselfeld an. Gemessen wird dabei die Impedanz, wodurch sich die frequenzabhängige Permeabilität $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$ ergibt, welche eine komplexwertige Funktion darstellt. Der Realteil $\epsilon'(\omega)$ wird auch als Speicheranteil und der negative Imaginärteil $\epsilon''(\omega)$ als Verlustanteil bezeichnet, da mit Zweiterem eine dissipative Absorption von Feldenergie verbunden ist, die der Probe Wärme zuführt, welche von der Probenzelle aufgenommen und abgeführt wird. Der Verlustanteil entspricht dabei ebenfalls dem negativen Imaginärteil der Suszeptibilität $\chi''(\omega)$. In Abb. 11 sind beispielhaft dielektrische Spektren für Glycerin gezeigt. Dabei ist in Teilbild a) ein Spektrum für $\epsilon'(\nu)$ und in b) für $\epsilon''(\nu)$ dargestellt. Für $\epsilon''(\nu)$ ergeben sich bei $\omega = 1/\tau_p$ charakteristische Maxima, was sich an der dargestellten Masterkurve in Teilbild c) erkennen lässt.

Innerhalb eines dielektrischen Spektrums können unter Umständen neben der primären Strukturrelaxation zugleich verschiedene weitere Prozesse beobachtet werden, wie zum Beispiel der β_{JG} -Prozess für *Typ-B* Glasbildner, vgl. Kap. 2 oder ein sogenannter *Debye-Peak*, welchen man beispielsweise bei Alkoholen vorfindet [224]. Ebenfalls kann die sogenannte *Maxwell-Wagner(-Sillars)-Polarisation* auftreten. Diese wird verursacht durch Ladungsanhäufungen bzw. Ladungstrennung an inneren Grenzflächen oder auch an den Grenzflächen zwischen dem Probenmaterial und den Elektroden. Ersteres tritt bei inhomogenen Materialien wie etwa bei Flüssigkeiten im *Confinement*, beispielsweise in Silikaporen bzw. an der Silikaoberfläche auf und verursacht häufig deutlich höhere Signalbeiträge als die der Strukturrelaxation. Allgemein kann die Permeabilität meist durch eine Superposition mit unter Umständen mehreren HN-Funktionen, vgl. Kap. 2, sowie einem Beitrag der Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} beschrieben werden, siehe Abb. 11 c). Die dielektrische Funktion lautet dann:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{i\sigma_{DC}}{\epsilon_0\omega} + \sum_{n=1}^N \frac{\Delta\epsilon_n}{\left(1 + (i\omega\tau_{HN,n})^{\gamma_n}\right)^{\alpha_n}} \quad (32)$$

Dabei bezeichnet $\Delta\epsilon$ die dielektrische Stärke und ϵ_∞ das Hochfrequenzlimit, welches durch die Verschiebungspolarisation der Elektronen entsteht. Falls nur die Hochfrequenzflanke eines Prozesses bei der Anpassung an den Verlustanteil berücksichtigt wird, kann dafür ebenfalls ein Potenzgesetz mit $\epsilon'' \propto \omega^{-\xi}(\omega)$ mit $0 < \xi < 1$ verwendet werden. Zusätzlich kann der α -Prozess eventuell noch von einem Hochfrequenzflügel begleitet werden, vgl. Kap. 2. Wie man in Gl. (32) erkennt, äußert sich der Leitfähigkeitsbeitrag in den dielektrischen Spektren nur für den Imaginärteil nicht aber für den Realteil. Ähnliche Spektren wie für ϵ'' erhält man durch die logarithmische Ableitung des Realteils mit [228]:

$$\epsilon_d'' = -\frac{\pi}{2} \frac{\partial \epsilon'(\omega)}{\partial \ln \omega} \quad (33)$$

In dieser Form sind die Spektren frei von Leitfähigkeitsbeiträgen. Jedoch sind die Peaks in dieser Darstellung etwas schmaler als entsprechende für ϵ'' , wie sich in Abb. 11 b) erkennen lässt. Somit kann sich diese Darstellung zwar gut zur Bestimmung der Maxima eignen, jedoch ergeben sich daraus für die Breitenparameter stets zu hohe Werte. Aufgrund der geringeren Breite von ϵ_d'' lassen sich überlagerte Peaks teilweise jedoch besser auflösen.

5.3 Kernmagnetische Resonanz

In diesem Abschnitt wird zunächst eine Einführung in die Grundprinzipien der NMR gegeben. Anschließend wird näher auf die in dieser Arbeit verwendeten Experimente eingegangen. Insbesondere werden dabei wichtige Details erläutert, welche für die Interpretation der experimentellen Resultate notwendig sind. Die dargelegten Grundlagen findet man ebenfalls in geeigneten Standardwerken beschrieben [126, 1, 184, 27, 195]. Insbesondere werden zu speziellen Themengebieten folgende Bücher empfohlen: NMR an Flüssigkeiten [126], ^2H -NMR an Festkörpern [184], Feldgradienten-NMR [27].

Unter individuellen Voraussetzungen lässt sich die NMR grundsätzlich auf beliebige Atomkerne mit einem Kernspin $\vec{I} \neq 0$ anwenden. Im Rahmen dieser Arbeit werden unterschiedliche NMR-Experimente sowohl an Protonen ^1H als auch an Deuteronen ^2H durchgeführt. ^1H -Kerne besitzen einen Kernspin \vec{I} mit der Quantenzahl $I = 1/2$ und ^2H -Kerne einen mit $I = 1$.

Grundlegend für die NMR ist, dass mit \vec{I} ein magnetisches Dipolmoment $\vec{\mu}$ einhergeht, wobei ein linearer Zusammenhang durch das kernspezifische gyromagnetische Verhältnis γ charakterisiert ist. Dabei gilt $\gamma_{^2\text{H}} = 4,107 \cdot 10^7 (\text{Ts})^{-1}$ für das Deuteron und $\gamma_{^1\text{H}} = 2,675 \cdot 10^8 (\text{Ts})^{-1}$ für das Proton. Die Beziehung lautet:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} \quad (34)$$

$\vec{\mu}$ wechselwirkt mit einem externen Magnetfeld (B_0 -Feld) mit der Flussdichte \vec{B}_0 , was zu einer Aufspaltung je nach Spinprojektion in unterschiedliche Energieniveaus führt,

was als *Zeeman-Effekt* bezeichnet wird. Die Kopplung durch interne Wechselwirkungen (WW) an ein Energiereservoir, das sogenannte Gitter, ermöglicht es, dass sich im thermischen Gleichgewicht ein Besetzungsunterschied dieser Niveaus gemäß der *Boltzmann-Statistik* einstellt, wodurch sich eine Gleichgewichtsmagnetisierung \vec{M}_0 aufbaut.

Durch resonantes Einstrahlen von Hochfrequenzpulsen mit der *Larmor-Frequenz*⁹ ν_0 über eine bestimmte Pulsdauer t_p erfolgt eine selektive Anregung des entsprechenden Spinsystems, wodurch die Gleichgewichtsmagnetisierung ausgelenkt wird und sich eine messbare Quermagnetisierung in der Transversalebene senkrecht zum statischen B_0 -Feld ergibt. Im Anschluss relaxiert das System erneut zurück zum Gleichgewicht.

Außerdem spielen WW mit zeitabhängigen, internen magnetischen und elektrischen Feldern eine fundamentale Rolle, da diese über die Modulation der NMR-Frequenz Rückschlüsse auf lokale Strukturen sowie auf molekulare Bewegungsprozesse ermöglichen. Mit der Verwendung geeigneter Pulssequenzen bietet die NMR eine große Auswahl an Experimenten, welche sensitiv auf die Dynamik auf unterschiedlichen Zeit- und Längenskalen sind.

5.3.1 Kernspin und Magnetisierung

Die in der NMR beobachtete Größe ist die Magnetisierung \vec{M} , welche sich aus dem Erwartungswert des magnetischen Moments $\langle \hat{\vec{\mu}} \rangle$ einer hohen Anzahl N an Spins einer Kernsorte innerhalb der Probe mit einem makroskopischen Volumen V ergibt zu:

$$\vec{M} = \frac{N}{V} \langle \hat{\vec{\mu}} \rangle \quad (35)$$

Das Spinsystem stellt ein Ensemble aus reinen Zuständen $|\Psi_n\rangle = \sum_m c_m |\Phi_m\rangle$ mit den Entwicklungskoeffizienten c_m und den Basiszuständen $|\Phi_m\rangle$ dar. Da die *Zeeman-Wechselwirkung* (ZW) bei den hier verwendeten Experimenten, die mit Abstand stärkste WW darstellt, legen die entsprechenden Eigenzustände die Basiszustände des Spinsystems fest. Den Erwartungswert eines beliebigen Operators \hat{O} erhält man durch Multiplikation mit dem Dichteoperator $\hat{\rho}$ und anschließender Spurbildung.

$$\langle \hat{O} \rangle = \text{Sp}(\hat{\rho} \hat{O}) \quad (36)$$

$\hat{\rho}$ charakterisiert den Zustand des Spinsystems und ist gegeben durch die Summe der Projektionsoperatoren $|\Psi_n\rangle\langle\Psi_n|$, gewichtet mit den statistischen Wahrscheinlichkeiten p_n (klassisch) den entsprechenden Zustand vorzufinden.

$$\hat{\rho} = \sum_n p_n |\Psi_n\rangle\langle\Psi_n| \quad (37)$$

⁹ In dieser Arbeit wird sowohl die Frequenz ν_0 als auch die Kreisfrequenz $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ als *Larmor-Frequenz* bezeichnet.

Die Populationen beschreiben die jeweilige Besetzung der Energieniveaus und sind durch die Diagonalelemente von $\hat{\rho}$ gegeben. Die Außerdiagonalelemente von $\hat{\rho}$ stellen die Kohärenzen dar, welche Voraussetzung für eine messbare, transversalen Magnetisierung sind.

Das Spinsystem entwickelt sich mit der Zeit t unter dem Einfluss aller beteiligten WW. $\vec{M}(t)$ lässt sich durch die Zeitentwicklung von $\hat{\rho}$ mit der Verwendung des Zeitentwicklungsoperators $\hat{U} = \exp(-i\hat{H}t/\hbar)$ berechnen:

$$\hat{\rho}(t) = \hat{U}(t)\hat{\rho}(0)\hat{U}^\dagger(t) \quad (38)$$

\hat{H} beschreibt den entsprechenden Hamiltonoperator der zugrundeliegenden WW und \hbar das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum. Die zeitliche Ableitung von $\hat{\rho}(t)$ ist durch die von-Neumann-Gleichung $\partial\hat{\rho}/\partial t = -i[\hat{H}, \hat{\rho}]/\hbar$ gegeben, wobei die eckigen Klammern den Kommutator darstellen.

5.3.2 Wechselwirkungen

WW können durch ihren jeweiligen Hamiltonoperator¹⁰ \hat{H} beschrieben werden. Der Hamiltonoperator des Spinsystems $\hat{H}_S = \sum \hat{H}_E + \sum \hat{H}_I$ setzt sich aus den jeweiligen Hamiltonoperatoren aller beteiligten externen und internen WW zusammen, auf deren Wirkung auf das Spinsystem im Einzelnen noch ausführlicher eingegangen wird. Die in der Regel dominierende ZW mit \hat{H}_Z sowie die Kopplung an die Hochfrequenzpulse mit \hat{H}_P stellen die beiden externen WW dar. Die relevanten¹¹ internen WW sind durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung (DW) mit \hat{H}_D und durch die Quadrupolwechselwirkung (QW) mit \hat{H}_Q gegeben.

Wenn der Zeeman-Effekt die dominierende WW darstellt, lassen sich Frequenzbeiträge aller internen WW mittels zeitunabhängiger Störungstheorie als kleine Energieverschiebung der ungestörten Energieniveaus behandeln. Für ^1H und ^2H genügt es häufig eine Energiekorrektur erster Ordnung mit $E_m^{(1)} = \langle m|\hat{H}_I|m\rangle$ vorzunehmen und alle Terme höherer Ordnung zu vernachlässigen. Dabei liefern nur solche Anteile Beiträge zur Energiekorrektur erster Ordnung, welche mit \hat{H}_Z kommutieren. Nach dieser sogenannten säkularen Näherung nehmen die entsprechenden Hamiltonoperatoren $\hat{H}_I^{(1)}$ in der Basis von \hat{H}_Z Diagonalgestalt an. Der Gesamthamiltonoperator mit der Summe aus den säkular genäherten Hamiltonoperatoren $\sum \hat{H}_I^{(1)}$ aller beteiligten internen WW ergibt sich dann zu:

$$\hat{H}_S = \hat{H}_Z + \hat{H}_P + \sum \hat{H}_I^{(1)} \quad (39)$$

Gemäß dem Wigner-Eckart-Theorem ist es möglich, \hat{H} in der Basis sogenannter irreduzibler, sphärischer Tensoroperatoren $\hat{T}_m^{(l)}$ zu beschreiben. Diese werden wiederum

¹⁰ Häufig findet man in der Literatur die Darstellung von \hat{H} in Frequenzeinheiten, weshalb hier ausdrücklich darauf hingewiesen wird, dass in dieser Arbeit \hat{H} stets in Energieeinheiten vorliegt.

¹¹ Weitere generell für die NMR wichtige WW, wie die chemische Verschiebung oder die J -Kopplung werden hier nicht beschrieben, da sie für die durchgeführten Experimente keine Rolle spielen.

durch die Spinoperatoren ausgedrückt. Diese allgemeine Darstellung, in der sich alle Hamiltonoperatoren darstellen lassen, ist dann gegeben durch:

$$\hat{H} = C \sum_{l=0}^2 \sum_{m=-l}^l (-1)^m R_m^{(l)} \hat{T}_{-m}^{(l)} \quad (40)$$

Für die DW und die QW tragen nur Anteile mit $l = 2$ bei. Die räumlichen Tensoren $R_m^{(l)}$, welche die jeweiligen Anteile bezüglich der Basiszustände $\hat{T}_m^{(l)}$ beschreiben, sind in dieser Form von den Operatoren getrennt. C ist die der WW entsprechende Kopplungskonstante. Ebenfalls ist es möglich $\hat{\rho}$ durch die Verwendung der Tensoroperatoren $\hat{T}_m^{(l)}$ darzustellen, was für die Berechnung der zeitlichen Entwicklung nützlich sein kann.

Zeeman-Effekt und thermodynamisches Gleichgewicht

Befindet sich ein magnetisches Moment $\hat{\mu}$ in einem statischen, externen Magnetfeld (B_0 -Feld) mit der Flussdichte $\vec{B}_0 = B_0 \vec{e}_z$, ergibt sich eine potenzielle Energie in Abhängigkeit der Orientierung bezüglich der Richtung des Feldes. Als entsprechender Hamiltonoperator folgt:

$$\hat{H}_Z = -\hat{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\gamma B_0 \hat{I}_z \quad (41)$$

Aus der Lösung der zeitunabhängigen *Schrödinger-Gleichung* ergeben sich mit der Eigenwertrelation¹² $\hat{I}_z |I, m\rangle = m\hbar |I, m\rangle$ die möglichen Energieeigenwerte E_m sowie die Eigenzustände der ZW:

$$\hat{H}_Z |I, m\rangle = -m\hbar\gamma B_0 |I, m\rangle \quad (42)$$

Proportional zur Stärke des externen Magnetfeldes resultiert mit der magnetischen Quantenzahl m zwischen $-I$ und I eine $(2I + 1)$ -fache Aufspaltung von Energieniveaus $E_m = -m\hbar\gamma B_0$ mit der Energiedifferenz $\Delta E = \hbar\gamma B_0 = \hbar\omega_0$, welche proportional zu ω_0 ist. Mögliche Übergänge zwischen diesen Niveaus mit $\Delta m = \pm 1$ können durch die Existenz von Photonen mit der entsprechenden Energie $\hbar\omega_0$ angeregt werden.

Im thermodynamischen Gleichgewicht sind alle Spinzustände inkohärent überlagert, sodass keine transversalen Magnetisierungskomponenten vorliegen. Der Dichteoperator $\hat{\rho}$ ergibt sich aus der *Boltzmann-Statistik* mit:

$$\hat{\rho}_0 = \frac{\exp\left(-\frac{\hat{H}_Z}{k_B T}\right)}{Z} = \frac{\sum_{m=-I}^I |\Phi_m\rangle \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right) \langle \Phi_m|}{\sum_{m=-I}^I \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right)} \quad (43)$$

Dabei bezeichnet k_B die Boltzmann-Konstante und $Z = \text{Sp}\left(\exp\left(-\hat{H}_Z/k_B T\right)\right)$ ist die kanonische Zustandssumme. Da die thermische Energie $k_B T$ wesentlich höher ist als die Energien E_m des Spinsystems, unterscheiden sich die Populationen aller Niveaus,

¹² Häufig wird in der Literatur mit einheitslosen Spineigenwerten gerechnet.

entsprechend den jeweiligen Boltzmann-Faktoren $\exp(-E_m/k_B T) \approx 1$ nur wenig. Mit der Hochtemperaturnäherung ergibt sich:

$$\hat{\rho}_0 \approx \frac{\hat{\mathbb{I}} + \gamma B_0 \hat{I}_z / k_B T}{2I + 1} \quad (44)$$

Die Gleichgewichtsmagnetisierung \vec{M}_0 ergibt sich aus Gl. (35) unter Verwendung von Gl. (36) mit $\hat{\rho}_0$ aus Gl. (44) zu:

$$\vec{M}_0 = \frac{N \gamma^2 \hbar^2 B_0 I(I + 1)}{3V k_B T} \vec{e}_z \quad (45)$$

Der Betrag M_0 beschreibt das *Curie-Gesetz* für die paramagnetische Magnetisierung des Kernspinsystems. Insbesondere für kleine Werte von γ ist eine hohe Feldstärke mit B_0 von einigen Tesla für eine ausreichend hohe Magnetisierung erforderlich, welche durch die Verwendung eines supraleitenden Kryomagneten erreicht wird.

Der Einheitsoperator in Gl. (44) hat weder Einfluss auf die Populationsunterschiede noch auf die Kohärenzen von $\hat{\rho}$ und trägt so nicht zur Magnetisierung bei. Weiterhin ist der konstante Faktor für die Berechnung der zeitlichen Entwicklung des Spinsystems irrelevant und es genügt den reduzierten Dichteoperator $\hat{\rho}_r$ zu behandeln. Im Gleichgewicht ist dieser dann gegeben durch $\hat{\rho}_r(0) = \hat{I}_z$.

Hochfrequenzpulse und rotierendes Koordinatensystem

Die zu vermessende Probe ist innerhalb einer Solenoidspule platziert. Diese dient sowohl als Empfängerspule zur Detektion des NMR-Signals, als auch als Senderspule zur Einstrahlung der Pulse. Durch Anlegen eines hochfrequent oszillierenden Wechselfeldes (B_1 -Feld) mit der Flussdichte $\vec{B}_1(t) = B_1 \cos(\omega_p t + \varphi_p) \vec{e}_x$ werden Übergänge innerhalb des Spinsystems angeregt. Infolge dieser Störung des Spinsystems aus seinem Gleichgewichtszustand ergibt sich eine transversale Magnetisierung. Unter anschließender Wirkung von \hat{H}_z kommt es zu einer Präzession von \vec{M} um \vec{B}_0 . Dadurch wird ein messbares Signal in der Spule induziert. Die Flussdichte B_1 ist dabei in der Regel um mehrere Größenordnungen geringer als B_0 . Unmittelbar vor dem Einstrahlen der Pulse lässt sich die Senderphase φ_p durch einen digitalen Befehl an den Frequenzgenerator definieren. Das B_1 -Feld lässt sich als eine Überlagerung aus zwei entgegengesetzt zirkular polarisierten Feldern mit ω_p und $-\omega_p$ betrachten, wobei nur der zu ω_0 gleichgerichtete Anteil mit $\vec{B}_1(t) = B_1 (\cos(\omega_p t + \varphi_p) \vec{e}_x + \sin(\omega_p t + \varphi_p) \vec{e}_y) / 2$ auf das Spinsystem wirkt. Die WW mit $\hat{\mu}$ ist durch den zeitabhängigen Hamiltonoperator gegeben.

$$\hat{H}_p(t) = -\hat{\mu} \cdot \vec{B}_1(t) = -\frac{\gamma B_1}{2} (\cos(\omega_p t + \varphi_p) \hat{I}_x + \sin(\omega_p t + \varphi_p) \hat{I}_y) \quad (46)$$

Durch Anwendung des Rotationsoperators $\hat{R}_z(\phi_p) = \exp(-i\phi_p \hat{I}_z / \hbar)$, welcher die Rotation um die z -Achse um den Winkel $\phi_p = \omega_p t + \varphi_p$ beschreibt, lässt sich $\hat{H}_p(t)$ schreiben als:

$$\hat{H}_p(t) = -\frac{\gamma B_1}{2} e^{-i(\omega_p t + \varphi_p)} \hat{I}_z / \hbar \hat{I}_x e^{i(\omega_p t + \varphi_p)} \hat{I}_z / \hbar \quad (47)$$

Bei der verwendeten Quadraturdetektion wird die vom Frequenzgenerator erzeugte Frequenz ω_p von der des in der Empfängerspule aufgenommenen Signals $\approx \omega_0$ abgezogen. Auf diese Weise erhält man ein heruntergemischtes Signal, bestehend aus Real- und Imaginarteil, welches im *offresonanten* Fall mit $\Delta\omega = \omega_0 - \omega_p \neq 0$ oszilliert. Dabei ist ω_p grundsätzlich in einem gewissen Bereich, der durch Breite der Pulsanregung limitiert wird, frei wählbar. Im Experiment erhält ω_0 so lediglich die Rolle der kernspezifischen Selektion.

Für die theoretische Beschreibung entspricht das einem Wechsel des Bezugssystems vom ortsfesten Laborsystem (LS) in ein um die z -Achse rotierendes Koordinatensystem (RKS) mit dem Winkel $\phi_{\text{ref}} = \omega_p t + \varphi_{\text{ref}}$, wobei die Empfängerphase φ_{ref} vor der Detektion festgelegt wird. \hat{H}_S aus Gl. (39) transformiert sich durch $\hat{H}_S^{\text{RKS}} = \hat{R}_z(-\phi_{\text{ref}})\hat{H}_S\hat{R}_z(\phi_{\text{ref}}) - \omega_{\text{ref}}\hat{I}_z$ zum entsprechenden Hamiltonoperator im RKS.

$$\hat{H}_S^{\text{RKS}} = \underbrace{-\frac{\gamma B_1}{2} e^{i(\varphi_{\text{ref}} - \varphi_p)} \hat{I}_z / \hbar e^{-i(\varphi_{\text{ref}} - \varphi_p)} \hat{I}_z / \hbar}_{\hat{H}_p^{\text{RKS}}} - \underbrace{(\omega_0 - \omega_{\text{ref}}) \hat{I}_z}_{-\hat{H}_z^{\text{RKS}}} + \sum \hat{H}_I^0 \quad (48)$$

Im Resonanzfall mit $\omega_{\text{ref}} = \omega_0$ ergibt sich die Wechselwirkungsdarstellung von \hat{H}_S^{RKS} . \hat{H}_p^{RKS} ist in dieser Form nicht mehr zeitabhängig und der *Zeeman*-Term verschwindet, sodass die Präzession um die z -Achse eliminiert ist. Dadurch wird die theoretische Beschreibung der Zeitentwicklungen von $\hat{\rho}(t)$ deutlich vereinfacht. Die internen WW, sind nach der Säkularnäherung invariant unter der Transformation in das RKS. Das B_1 -Feld ist nun statisch in der Transversalebene orientiert, wobei die Lage bezüglich des RKS durch die Phasendifferenz $\Delta\varphi = \varphi_{\text{ref}} - \varphi_{\text{rf}}$ festgelegt ist. Durch die analoge Form zu \hat{H}_z ist direkt ersichtlich, dass die Magnetisierung im RKS infolge der resonanten Pulseinstrahlung bei Vernachlässigung weiterer WW um die Achse des B_1 -Feldes rotiert. Mit $\Delta\varphi = 0$ resultiert zum Beispiel eine Drehung um die x -Achse. Für eine bestimmte Pulsdauer t_p ergibt sich der Drehwinkel mit:

$$\phi(t_p) = \omega_1 t_p \text{ mit } \omega_1 = -\frac{\gamma B_1}{2} \quad (49)$$

Unmittelbar nach dem Senden eines Pulses zum Beispiel eines 90° -Puls wird durch die zeitliche Änderung der transversalen Magnetisierung eine Signalspannung in der B_1 -Spule induziert, welche proportional zu $\omega_0 M_0$ ist und es kommt zum freien Induktionszerfall (engl.: *free induction decay* FID).

Aufgrund der Inhomogenität der B_1 -Spule werden Teilmagnetisierungen in unterschiedlichen Bereichen der Probe nicht um den gleichen Winkel ϕ gedreht, wodurch es zu einer Auffächerung der Magnetisierung und infolge dessen zum Signalverlust kommt. Ein weiterer Nebeneffekt imperfekter Pulse ist, dass störende Anteile, welche nicht Teil der eigentlichen Pulssequenz sind, überlagert werden. Diese können durch

geeignete Phasenzyklen eliminiert werden. Durch die Verwendung spezieller Pulssequenzen, lässt sich das Spinsystem gezielt manipulieren. Die Wirkung eines idealen Pulses lässt sich durch Anwendung der Pulspropagatoren im RKS beschreiben mit:

$$\hat{P}_{\pm x,y} = e^{\mp \phi_1 \hat{I}_{x,y} / \hbar} \quad (50)$$

Im realen Experiment sind nicht alle Beiträge des gesamten Frequenzspektrums exakt in Resonanz. Falls Resonanzoffsets in der Größenordnung von ω_1 vorliegen, ist der Einfluss weiterer WW während der Pulseinstrahlung nicht mehr vernachlässigbar. Die Rotationsachse liegt dann nicht in der Transversalebene und es kommt zu Anregungseffekten. Diese lassen sich in guter Näherung durch eine Multiplikation des Frequenzspektrums mit einer Anregungsfunktion beschreiben, siehe Kap. 5.3.4. Die spektrale Bandbreite $\Delta\nu$ ist proportional zum Reziproken der Dauer des Hochfrequenzpulses t_p , sodass sich die Anregungseffekte durch die Verwendung sehr kurzer Pulse minimieren lassen, was hohe Anforderungen an den Schwingkreis des Probenkopf stellt.

Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Jeder magnetische Dipol mit $\vec{\mu}_i$ verursacht am Ort \vec{r}_{ij} eines benachbarten Kerns j ein magnetisches Feld $\vec{B}(\vec{r}_{ij}) = 3\mu_0(\vec{e}_{ij}(\vec{\mu}_j \cdot \vec{e}_{ij}) - \vec{\mu}_j)/(4\pi r_{ij}^3)$, dass dessen potentielle Energie um $E = -\vec{\mu}_i \cdot \vec{B}(\vec{r}_{ij})$ ändert. Dabei ist μ_0 die magnetische Feldkonstante. Die DW eines Spinpaares ist dann durch folgenden Hamiltonoperator gegeben:

$$\hat{H}_{Dij} = -\vec{\mu}_j \cdot \vec{B}(\vec{r}_{ij}) = -\frac{\mu_0 \gamma_i \gamma_j}{4\pi r_{ij}^3} \left(3 \left(\hat{I}_i \cdot \vec{e}_{ij} \right) \left(\hat{I}_j \cdot \vec{e}_{ij} \right) - \hat{I}_i \cdot \hat{I}_j \right) \quad (51)$$

Die dipolare Kopplung stellt eine Zwei-Teilchen-Wechselwirkung dar, welche wechselseitig auf beide Partner wirkt. Die Kopplung findet dabei sowohl zwischen Dipolen innerhalb eines Moleküls (intramolekular) aber auch über einzelne Moleküle hinweg (intermolekular) statt. Dabei können Kerne gleicher (homonuklear) als auch solche unterschiedlicher Sorte (heteronuklear) miteinander wechselwirken. In der säkularen Näherung ergibt sich für die homo- und heteronukleare DW:

$$\hat{H}_{Dij}^{(1)} = \begin{cases} -\frac{\mu_0 \gamma_i^2}{8\pi r_{ij}^3} (3 \cos^2 \theta - 1) \underbrace{\left(2\hat{I}_{zi}\hat{I}_{zj} - (\hat{I}_{+i}\hat{I}_{-j} + \hat{I}_{-i}\hat{I}_{+j})/2 \right)}_{3\hat{I}_{zi}\hat{I}_{zj} - \hat{I}_i \cdot \hat{I}_j} & \text{homo.} \\ -\frac{\mu_0 \gamma_i \gamma_j}{4\pi r_{ij}^3} (3 \cos^2 \theta - 1) \hat{I}_{zi}\hat{I}_{zj} & \text{hetero.} \end{cases} \quad (52)$$

Der Term, welcher die beiden Leiteroperatoren $\hat{I}_{\pm} = \hat{I}_x \pm i\hat{I}_y$ beinhaltet, ermöglicht sogenannte Flip-Flop-Prozesse, bei denen ein Energietransfer zwischen zwei gleichartigen Spinpartnern erfolgt. Die Energie des Spinpaares bleibt dabei erhalten. Der Ausdruck $3 \cos^2 \theta - 1$ stellt das zweite Legendrepolynom $P_2(\cos \theta)$ dar, wobei θ den Winkel zwischen dem Verbindungsvektor \vec{r}_{ij} und dem externen B_0 -Feld bezeichnet.

Aus Störungsrechnung erster Ordnung mit $E_{m_i m_j}^{(1)} = \langle m_i m_j | \hat{H}_D | m_i m_j \rangle$ ergibt sich die Energieverschiebung zu:

$$E_{m_i m_j}^{(1)} = \begin{cases} -\frac{\mu_0 \gamma^2}{8\pi r_{ij}^3} (3 \cos^2 \theta - 1) (3m_i m_j - I^2) & \text{homo.} \\ -\frac{\mu_0 \gamma_i \gamma_j}{4\pi r_{ij}^3} (3 \cos^2 \theta - 1) m_i m_j & \text{hetero.} \end{cases} \quad (53)$$

Abhängig von der relativen Ausrichtung der Spins zueinander, führt die DW zu einer Zu- oder Abnahme der Energieabstände $\Delta E = \hbar(\omega \pm \omega_D)$, wodurch einzelne Spektrallinien symmetrisch mit $\omega = \pm \omega_D$ aufgespalten werden. Beispielsweise ergibt sich für Kerne mit $I = 1/2$ der Betrag der Frequenzverschiebung zu:

$$\omega_D = \frac{\delta_D^*}{2} (3 \cos^2 \theta - 1); \quad \delta_D^* := \begin{cases} \frac{3\gamma^2 \hbar \mu_0}{8\pi r_{ij}^3} & \text{homo.} \\ \frac{\gamma_i \gamma_j \hbar \mu_0}{4\pi r_{ij}^3} & \text{hetero.} \end{cases} \quad (54)$$

Der Anisotropieparameter δ_D^* charakterisiert dabei die Stärke der WW. Die Kopplungsstärke hängt stark vom Abstand zwischen den beteiligten Kernen sowie quadratisch von γ ab. Folglich ist die DW für ^1H - deutlich stärker als für ^2H -Kerne und stellt für Erstere die dominierende aller internen WW dar. ω_D ist unabhängig von der Stärke des B_0 -Feldes und hängt von der molekularen Orientierung ab. Die intermolekulare DW ist zusätzlich sensitiv auf Translationsbewegung, da sich die molekularen Abstände und folglich $|\vec{r}_{ij}|$ zeitlich ändern¹³.

Für isolierte Spinpaare mit festen Abständen, wie man sie in einigen Fällen bei kristallinen Pulvern oder in polykristallinen Festkörpern vorfinden kann, ergibt sich bei einer isotropen Winkelverteilung unter Berücksichtigung aller möglichen Orientierungen das später in Abb. 5.3.4 noch ausführlicher beschriebene, inhomogen verbreiterte *Pake-Spektrum*. Allerdings liegen meist keine völlig isolierten Spinpaare vor, da Kerne von einer Vielzahl benachbarter Dipole umgeben sind. Insbesondere für amorphe Materialien wird eine solche Linienform deshalb nicht erwartet. Der Hamiltonoperator beschreibt dann eine Viel-Teilchen-Wechselwirkung und lautet:

$$\hat{H}_D^{(1)} = \sum_j \sum_i^{j-1} \hat{H}_{Dij}^{(1)} \quad (55)$$

Für ein gekoppeltes System aus N Kernen resultiert dann eine 2^{N-1} -fache Aufspaltung der Energieniveaus. Die kontinuierliche, den Abständen und Orientierungen entsprechende Verteilung von Resonanzfrequenzen $P(\nu)$, führt dann zu einer homogen verbreiterten Spektrallinie, welche eine *Gauß-Form* aufweist und lautet:

¹³ Durch die Bewegung innerhalb eines Moleküls kann sich $|\vec{r}_{ij}|$ für die Kopplung von Spinpaaren über mehr als eine Bindungen hinweg ebenfalls zeitlich ändern.

$$P(v) \propto \exp\left(-\frac{v^2}{2\sigma^2}\right) \quad (56)$$

Aus der Standardabweichung σ ergibt sich die Halbwertsbreite w_{FWHM} (engl.: *full width at half maximum* FWHM) mit $w_{\text{FWHM}} = 2\sqrt{2 \ln 2} \sigma$.

Für ein homonuklear gekoppeltes Viel-Teilchen-System kann infolge der Flip-Flop-Prozesse ein Magnetisierungstransport durch die Probe erfolgen. Dieser Vorgang wird als Spindiffusion bezeichnet.

Quadrupolwechselwirkung

Kerne mit einem Kernspin $I \geq 1$ weisen ein elektrisches Quadrupolmoment eQ auf, welches aus einer von der sphärischen Symmetrie abweichenden Verteilung positiver Ladungen innerhalb der Kerne resultiert. Die verwendeten ^2H -NMR-Experimente sind sensitiv auf Änderungen in der NMR-Frequenz aufgrund der QW zwischen dem elektrischen Quadrupolmoment eQ der ^2H -Kerne und dem elektrischen Feldgradienten am Kernort, der durch die chemische Bindung mit dem Nachbarkern hervorgerufen wird. Die QW ist somit als Ein-Teilchen-Wechselwirkung anzusehen. Im Fall der untersuchten ^2H -Kerne stellt die QW die dominierende interne WW dar. Die quantenmechanische Beschreibung resultiert aus dem *Wigner-Eckart-Theorem*, welches eine Verbindung mit den Kernspinoperatoren herleitet [195]. Der entsprechende Hamiltonoperator in einem beliebigen Bezugssystem lautet:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar^2} \hat{I} \bar{\bar{V}} \hat{I} \quad (57)$$

Dabei ist \hat{I} der Kernspin im gewählten Bezugssystem, e die Elementarladung und $\bar{\bar{V}}$ bezeichnet den elektrischen Feldgradiententensor, dessen Elemente den zweiten Ableitungen des elektrostatischen Potentials am Kernort $V_{\alpha\beta} = \frac{\delta^2 \Phi}{\delta r_\alpha \delta r_\beta}$ entsprechen, wobei α und β die kartesischen Koordinaten x, y, z dieses Bezugssystems bezeichnen. Beschrieben im LS ergibt sich für den Hamiltonoperator nach der Säkularnäherung:

$$\hat{H}_Q^{(1)} = \frac{eQ}{4I(2I-1)\hbar^2} V_{zz}^{\text{LS}} (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2) = \frac{\delta_Q}{6\hbar} (3 \cos^2 \theta - 1 - \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi) (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2) \quad (58)$$

Nicht explizit gekennzeichnet, beziehen sich die Spinoperatoren nun auf das LS. Der Ausdruck auf der rechten Seite ergibt sich durch eine Koordinatentransformation mit der Darstellung von $V_{zz}^{\text{LS}} = eq(3 \cos^2 \theta - 1 - \eta \sin^2 \theta \cos(2\phi))/2$ im an die molekulare Bindung fixierten Hauptachsensystem (HS) des Feldgradienten. Die Orientierung des externen B_0 -Feldes im HS ist dann durch den Polarwinkel θ und den Azimutwinkel ϕ beschrieben. Der Asymmetrieparameter η charakterisiert die Abweichung von einer rotationssymmetrischen Geometrie des Feldgradienten. Die Elemente des diagonalen

Tensors \bar{V} wurden durch die beiden voneinander unabhängigen Größen η und dem Hauptwert eq ausgedrückt, wobei diese definiert sind durch:

$$\eta := \frac{V_{yy}^{\text{HS}} - V_{xx}^{\text{HS}}}{V_{zz}^{\text{HS}}} \text{ und } eq := V_{zz}^{\text{HS}} \quad (59)$$

Die Stärke der QW ist über den Anisotropieparameter charakterisiert, welcher definiert ist durch:

$$\delta_Q = \frac{3e^2qQ}{4\hbar} \quad (60)$$

Für die QW erster Ordnung ergibt sich eine Energieverschiebung mit:

$$E_m^{(1)} = \langle m | \hat{H}_Q | m \rangle = \frac{\delta_Q \hbar}{6} (3 \cos^2 \theta - 1 - \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi) (3m^2 - 2) \quad (61)$$

Den beiden möglichen Übergängen zugeordnet, ergibt sich eine Zu- oder Abnahme der Abstände der Energieniveaus um den gleichen Betrag. Diese symmetrische Aufspaltung der Spekrallinien mit $\omega = \pm\omega_Q$ ist anhand des in Abb. 12 dargestellten Termschemas verdeutlicht, welches im Wesentlichen analog mit $\pm\omega_D$ ebenfalls die Aufspaltung durch DW veranschaulicht. Die feldunabhängige Quadrupolfrequenz ist dabei gegeben durch:

$$\omega_Q = \frac{\delta_Q}{2} (3 \cos^2 \theta - 1 - \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi) \quad (62)$$

Da eine Änderung von ω_Q einzig auf die Reorientierungen der Bindungen zurückzuführen ist, ist mit der ^2H -NMR eine nützliche Methode gegeben, um molekulare Rotationsdynamik zu untersuchen.

Würde zum Beispiel durch einen 90°_y -Puls $\hat{\rho}_r(0) = \hat{I}_x$ erzeugt, entwickelt sich $\hat{\rho}_r(t)$ beim anschließenden FID bei einer festen Frequenz mit der Zeit t zu [184]:

$$\hat{\rho}_r(t) = \hat{I}_x \cos(\omega_Q t) + i (\hat{T}_1^{(2)} + \hat{T}_{-1}^{(2)}) \sin(\omega_Q t) \quad (63)$$

mit

$$\hat{T}_{\pm 1}^{(2)} = \mp [\hat{I}_z (\hat{I}_x \pm i\hat{I}_y) + (\hat{I}_x \pm i\hat{I}_y) \hat{I}_z] / 2 \quad (64)$$

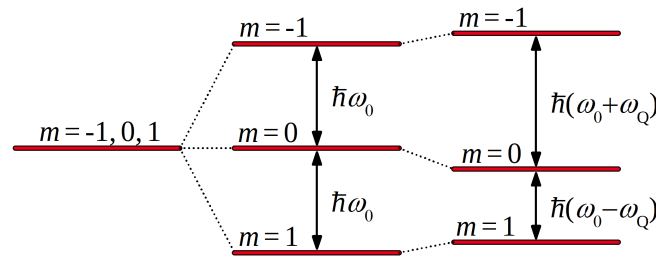


Abb. 12: Energieniveauschema des Spinsystems von ^2H -Kernen. Durch die ZW mit dem B_0 -Feld kommt es zu einer äquidistanten Aufspaltung der Tripletzustände mit $m = \{-1, 0, 1\}$. Die QW führt zu einer Energieverschiebung der Energieniveaus um $E_{-1} = \hbar\omega_Q/3$, $E_0 = 2\hbar\omega_Q/3$ und $E_1 = \hbar\omega_Q/3$. Für die beiden möglichen Übergänge mit $\Delta m = \pm 1$ ergeben sich unterschiedliche Energien mit $\hbar(\omega_0 \pm \omega_Q)$.

5.3.3 Spin-Spin- und Spin-Gitter-Relaxation

Relaxationsmechanismen führen dazu, dass Spinsysteme exponentiell mit der Zeit in ihren Gleichgewichtszustand zurückkehren. Ein Ungleichgewicht liegt unmittelbar nach einer Änderung der Feldstärke B_0 oder infolge einer Störung durch das Einstrahlen der B_1 -Pulse vor. Übergänge zwischen den Energieniveaus führen dazu, dass sich entsprechend des thermodynamischen Gleichgewichts Besetzungszahlen einstellen, aber auch dass vorhandene Kohärenzen im Gleichgewicht verschwinden. Solche Übergänge werden durch zeitliche Fluktuationen lokaler, interner WW angeregt. Da diese Fluktuationen mit molekularen Bewegungsprozessen einhergehen, liefert die Analyse dieser Relaxationen Informationen über die lokale Dynamik. Besonders wertvoll ist das Studium der ^2H -SGR, da diese basierend auf der QW ausschließlich sensitiv auf lokale Reorientierungen ist, hingegen bei ^1H -Kernen¹⁴ zusätzlich Translationsbewegungen durch intermolekulare DW einen Einfluss auf die Relaxation haben können. Mit der Analyse der ^2H -SGR lassen sich bei der hier verwendeten *Larmor-Frequenz* von 46 MHz für die lokale Reorientierungsdynamik Korrelationszeiten τ_2 im Bereich von etwa 10^{-12} bis 10^{-6} s bestimmen. Mit dem BBP-Modell wurde erstmals eine Beziehung zwischen der Relaxation und den zeitlichen Fluktuationen lokaler Felder hergeleitet [16]. Dabei besteht ein linearer Zusammenhang der Relaxationsraten mit den spektralen Dichten $J(\omega)$. Dieser ergibt sich mittels zeitabhängiger Störungsrechnung durch die zeitliche Ableitung der untersuchten Observablen.

Spin-Spin-Relaxation

Die Abnahme der Quermagnetisierung in der Transversalebene wird als *Spin-Spin-Relaxation* (SSR) bezeichnet und ist durch die entsprechende Zeitkonstante T_2 charakterisiert. Ursächlich für die SSR ist ausschließlich die zeitliche Abnahme der Kohärenzen im Spinsystem, für die sowohl säkulare als auch nichtsäkulare Anteile der zugrunde liegenden WW verantwortlich sind. Somit ist diese unabhängig von der Energie des Spinsystems. Damit ist ein irreversibler Prozess beschrieben, infolge dessen sich die Entropie des Spinsystems erhöht. Bei hinreichend hoher Dynamik lässt sich T_2 über einen FID bestimmen. Nach einer FT des FID ergibt sich im Realteil (Absorptionslinie) des Frequenzspektrums $P(\nu)$ eine *Lorentz-Linie*. Das komplexe Spektrum mit Real- und Imaginärteil (Dispersionslinie) lautet:

$$P(\nu) \propto \frac{T_2}{1 + 2\pi(\nu - \Delta\nu)^2 T_2} - i \frac{2\pi(\nu - \Delta\nu) T_2^2}{1 + 2\pi(\nu - \Delta\nu)^2 T_2} \quad (65)$$

Für die Halbwertsbreite der Absorptionslinie gilt:

$$w_{\text{FWHM}} = (\pi T_2)^{-1} \quad (66)$$

Die Auflösbarkeit sehr schmaler Spektrallinien wird jedoch durch die Feldinhomogenität des Magneten begrenzt.

¹⁴ Zudem kann gegebenenfalls auch paramagnetische Relaxation eine Rolle spielen.

Bei Protonen ist die SSR im Wesentlichen durch die DW verursacht. Im Fall der homonuklearen DW ist die Rate der SSR gegeben durch:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{15} \delta_D^2 (3J_2(0) + 5J_2(\omega_0) + 2J_2(2\omega_0)) \quad (67)$$

Neben der Abhängigkeit von $J(\omega_0)$ trägt ebenfalls die spektrale Dichte bei der doppelten *Larmor-Frequenz* sowie bei der Frequenz 0 zur SSR bei. Bei langsamer Dynamik mit $\tau_2 \gg \omega_0$ wird die SSR im Wesentlichen durch $J(0)$ bestimmt.

Die Kopplungskonstante bzw. der Anisotropieparameter δ_D geht quadratisch in die Relaxationsrate ein. Im Fall von Deuteronen, wird die SSR bei hohen Temperaturen durch die QW verursacht, da diese etwa zwei Größenordnungen stärker als die DW ist. Die deutlich schwächere DW dominiert dennoch die SSR bei sehr tiefen Temperaturen, da die quadrupolare SSR hauptsächlich durch die spektrale Dichte bei der *Larmor-Frequenz* $J(\omega_0)$ bestimmt ist [19]. T_2 ist in keinem Fall länger als die Zeitkonstante T_1 der nachfolgend beschriebenen SGR. Im Rahmen dieser Arbeit finden keine expliziten Untersuchungen der ^2H -SSR statt.

Die SSR sollte nicht mit Interferenzeffekten aufgrund von überlagerten Beiträgen unterschiedlicher Resonanzfrequenzen durch statische WW oder durch die Inhomogenität des B_0 -Feldes verwechselt werden, welche zu einem schnellen Abfall der Quermagnetisierung führen können. Prinzipiell sind diese Effekte durch die Verwendung geeigneter Echosequenzen reversibel, siehe Kap. 5.3.4, 5.3.5 und 5.3.6. In einem begrenzten Temperaturbereich kann dann eine Messung von T_2 erfolgen. Durch molekulare Bewegung kann es jedoch zu einer unvollständigen Rephasierung und dadurch zu einem zeitlichen Abfall der Echointensität kommen, wie zum Beispiel durch Diffusion bei einem *Hahn-Echo* in Anwesenheit eines Feldgradienten oder durch Reorientierungen bei einem Festkörperecho unter Einfluss der QW. Dieser ebenfalls irreversible Dephasierungseffekt ist dann der eigentlichen SSR überlagert, siehe Kap. 5.3.4 [184]. Häufig wird durch die Zeitkonstante T_2^* der zeitliche Abfall der Quermagnetisierung aufgrund einer beliebigen Ursache verallgemeinert.

Spin-Gitter-Relaxation

Die SGR bezieht sich auf die Relaxation der longitudinalen Magnetisierungskomponente M_z entlang des statischen B_0 -Feldes. Die entsprechende Zeitkonstante für die SGR wird mit T_1 bezeichnet. Da M_z durch die Populationen gegeben ist, ist mit der SGR eine Änderung der Energie des Spinsystems verbunden. Dabei findet, vermittelt über die entsprechenden WW, ein Energietransfer zwischen dem Spinsystem und dem sogenannten Gitter¹⁵ statt, wobei das Gitter als ein Wärmereservoir mit unendlich hoher Wärmekapazität betrachtet werden kann, also von der WW mit dem Spinsystem unbeeinflusst bleibt. Bei der SGR sind die nichtsäkularen Anteile der WW relaxationswirksam. Im Fall homonuklearer DW oder QW ergeben sich folgende analoge Ausdrücke

¹⁵ Der Begriff „Gitter“ ist historisch begründet und bezieht sich nicht auf eine kristalline Gitterstruktur. Das Gittersystem beinhaltet alle möglichen Freiheitsgrade innerhalb der Probe außer die des Spinsystems.

für die Rate der SGR, wobei für den Asymmetrieparameter $\delta_{D,Q}$ der entsprechenden WW entweder δ_D oder δ_Q einzusetzen ist:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{15} \delta_{D,Q}^2 (J_2(\omega_0) + 4J_2(2\omega_0)) \quad (68)$$

Im Fall der QW kann experimentell der sogenannte *Spin-Alignment-Zustand* präpariert werden. Dieser kann beschrieben werden durch den Operator:

$$\hat{T}_0^{(2)} = \left(3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 \right) / \sqrt{6} \quad (69)$$

Ein solcher Zustand wird bei der in Kap. 5.3.5 beschriebenen *Spin-Alignment-Sequenz* nach dem zweiten Puls präpariert. Dieser relaxiert mit der Zeitkonstante T_{1Q} , welche etwas kürzer als T_1 ist, wobei die genaue Relation zwischen beiden Zeitkonstanten von der Form der spektralen Dichte abhängt. Die entsprechende Relaxationsrate ist beschrieben durch:

$$\frac{1}{T_{1Q}} = \frac{2}{5} \delta_Q^2 (J_2(\omega_0)) \quad (70)$$

Der Einfluss des Asymmetrieparameters η ist hinsichtlich der Relaxation vernachlässigbar und deshalb in Gl. (68) und (70) nicht enthalten.

Sowohl die *Saturation-Recovery*- als auch die *Inversion-Recovery*-Pulssequenz eignen sich zur Messung der SGR. Beim *Saturation-Recovery*-Experiment wird die Anfangsmagnetisierung durch Einstrahlen einer Folge von 90° -Pulsen abgebaut. Das beruht auf dem Prinzip, dass während der Zeitintervalle zwischen den aufeinander folgenden Pulsen durch $T_2^* < T_1$ die transversalen Anteile schneller zerfallen als sich die longitudinale Magnetisierung wieder aufbaut. Im Anschluss erfolgt während einer variablen Relaxationsdauer t_r der Wiederaufbau der longitudinalen Magnetisierung durch die SGR. Eine andere Möglichkeit die SGR zu untersuchen, bietet die *Inversion-Recovery*-Methode. Hierbei wird die anfängliche Gleichgewichtsmagnetisierung M_0 durch einen 180° -Puls auf der z-Achse invertiert. Anschließend relaxiert diese wieder ins Gleichgewicht. Da die Magnetisierung im Idealfall von $-M_0$ bis M_0 relaxiert, ist der Unterschied zwischen $M(t_r \rightarrow 0)$ und $M(t_r \rightarrow \infty)$ doppelt so groß wie beim *Saturation-Recovery*-Experiment. Außerdem kann der Nulldurchgang bei $t_r = T_1 \ln 2$ nützlich sein um einzelne Signalbeiträge zu unterdrücken. Im Gegensatz zum *Saturation-Recovery*-Experiment muss bei der Akkumulation des Signals zwischen jeder Pulsfolge ausreichend lange gewartet werden, sodass die gesamte Messdauer zum Teil sehr lange Zeit in Anspruch nehmen kann. Bei beiden Pulssequenzen kann die Detektion im Anschluss an t_r sowohl mit einem FID als auch mit einer geeigneten Echosequenz erfolgen. Bei exponentieller Relaxation lässt sich der Magnetisierungsaufbau durch SGR beschreiben durch:

$$\frac{M(t_r)}{M_0} = 1 - C \exp\left(-\frac{t_r}{T_1}\right) \quad (71)$$

Die Konstante C ergibt sich durch die Magnetisierung bei $t_r = 0$. Im Idealfall gilt dann $C = 1$ für *Saturation-Recovery* und $C = 2$ für *Inversion-Recovery*. Abweichungen entstehen beim *Saturation-Recovery*-Experiment dadurch, dass eine vollständige Sättigung nicht immer erreicht wird, insbesondere bei Flüssigkeiten im homogenen B_0 -Feld und beim *Inversion-Recovery*-Experiment durch eine Auffächerung der Magnetisierung infolge imperfekter Pulse bei der Inversion, etwa durch die Inhomogenität des B_1 -Feldes.

Im BPP-Ansatz wird ein exponentieller Korrelationsverlust, bzw. für $J(\omega)$ eine *Lorentz*-Form angenommen. Eine Verteilung von Korrelationszeiten $G(\ln \tau_2)$ ist dabei also nicht berücksichtigt. Die Strukturrelaxation sorgt bei hinreichend hoher Dynamik für einen Austausch zwischen lokalen Umgebungen. Ebenfalls kann ein chemischer Austausch zwischen Kernen in unterschiedlichen Verbindungen oder in unterschiedlichen Phasen erfolgen. Außerdem kann die homonukleare DW zu einem Austausch der Magnetisierung in unterschiedlichen Umgebungen verursachen. Findet ein Austausch-Prozess schnell auf der experimentellen Zeitskala statt, welche durch die entsprechende Zeitkonstante bestimmt wird, so führt dieser zu einer exponentiellen Relaxation mit der gemittelten Relaxationsrate:

$$\langle T_{1,1Q,2}^{-1} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{G(\ln \tau_2)}{T_{1,1Q,2}(\ln \tau_2)} d\ln \tau_2 \quad (72)$$

Durch die Verwendung einer geeigneten spektralen Dichte in Gl. (67), (68) oder (70), erhält man mittlere Relaxationsraten¹⁶. Die für diese Arbeit relevanten spektralen Dichten wurden in Kap. 2 für verschiedene Annahmen für $G(\ln \tau_2)$ vorgestellt.

Die (harmonisch gemittelten) Zeitkonstanten der SRG T_1 lassen sich nun für verschiedene Temperaturen T aus der Anpassung mit Gl. (71) bestimmen. Unter der Annahme, dass die Temperatur-Zeit-Superposition gilt, lassen sich mit der Verwendung eines geeigneten Modells für $J(\omega)$ in Gl. (68) die experimentell bestimmten T_1 den Peak-Korrelationszeiten τ_p zuordnen, wodurch man τ_p in Abhängigkeit von T erhält. Beispielfhaft ist in Abb. 13 b) jeweils $T_1(\tau_p)$ für J_{BPP} , J_{CC} und J_{CD} aufgetragen. Unabhängig von der Form von J liegt ein Minimum für T_1 bei etwa $\tau_p = 0,6/\omega_0$ vor, wobei der Absolutwert von T_1 am Minimum durch die Form von J festgelegt ist [19]. Im Fall der ^2H -SGR lässt sich somit anhand von T_1 am Minimum die Breite der vorliegenden Verteilung bestimmen¹⁷. Für J_{BPP} und J_{CD} ergibt sich im Fall von $\tau_p \ll \omega_0^{-1}$ jeweils die Hochtemperaturflanke mit $T_1 \propto \tau_p^{-1}$. Für Flüssigkeiten im *Bulk* mit hoher Mobilität und $\gamma = 1$ lässt sich zur Bestimmung von τ_p die Hochtemperaturnäherung verwenden mit:

$$\tau_p \approx \frac{3}{2\delta_Q^2 T_1} \quad (73)$$

¹⁶ Im Folgenden wird im Fall von exponentieller Relaxation eine explizite Kennzeichnung des harmonischen Mittels nicht weiter angegeben und die entsprechenden Zeitkonstanten werden einfach mit T_1 , T_{1Q} oder T_2 bezeichnet.

¹⁷ α und γ lassen sich nicht unabhängig voneinander anhand des T_1 -Minimums bestimmen, weshalb zur Bestimmung von τ_p über einen HN-Ansatz mit $\alpha \neq 1$ und $\gamma \neq 1$ die notwendige Kenntnis dieser Parameter zusätzliche Methoden erforderlich macht.

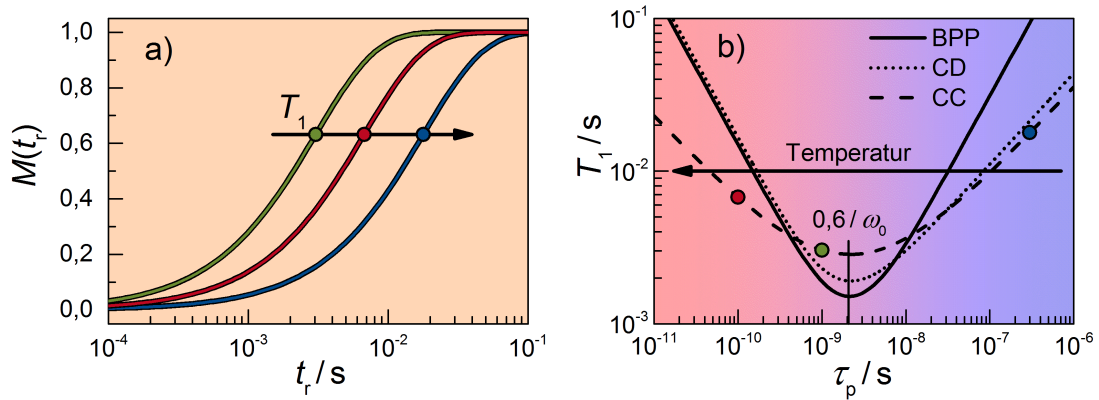


Abb. 13: Schematische Darstellung der Bestimmung temperaturabhängiger Peak-Korrelationszeiten τ_p aus SGR-Experimenten. In a) sind Aufbaukurven für unterschiedliche T_1 -Werte aufgetragen. Teilbild b) zeigt den Verlauf von T_1 in Abhängigkeit von τ_p für die Beispiele spektraler Dichten J_{BPP} (durchgezogene Linie), J_{CC} (gestrichelte Linie) und J_{CD} (gepunktete Linie). Für die Simulation mit Gl. (68) wurden die Parameter $\gamma = \alpha = 0,6$ und $\omega_0 = 2\pi \cdot 46 \text{ MHz}$, sowie $\delta_Q = 2\pi \cdot 160 \text{ KHz}$ verwendet. Die T_1 -Werte aus a) lassen sich für ein bestimmtes Modell den entsprechenden τ_p zuordnen.

Dagegen ist für eine quantitative Auswertung bei tief unterkühlten Flüssigkeiten mit $\tau_p \geq \omega_0$ Kenntnis der Form von J notwendig, da die Tieftemperaturflanke bei J_{CD} mit $T_1 \propto \tau_p^{-\alpha}$ eine schwächere Temperaturabhängigkeit zeigt. Im Fall von J_{CC} ergibt sich eine symmetrische Verbreiterung auf logarithmischer Skala um das T_1 -Minimum und das asymptotische Verhalten ist für beide Flanken durch $T_1 \propto \tau_p^{\pm\gamma}$ gegeben.

Nichtexponentielle SGR

Bei molekularen Glasbildnern ergibt sich im Fall der ^2H -NMR bei tiefen Temperaturen eine nichtexponentielle SGR mit $\beta_1 < 1$ knapp oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g [186, 19], was in Abb. 14 veranschaulicht wird. Die strukturelle α -Relaxation ist dann für $\tau_2 \approx T_1$ zu langsam, um einen vollständigen Austausch lokaler Umgebungen während des Magnetisierungsaufbaus zu ermöglichen. Zusätzlich kann die SGR durch sekundäre β -Prozesse bei tiefen Temperaturen dominiert werden. Einhergehend mit $G(\ln \tau_2)$ ergibt sich eine gestreckte SGR aus der Überlagerung von exponentiellen Aufbaukurven mit verschiedenen lokalen Zeitkonstanten. Auf der experimentellen Zeitskala $\sim T_1$ ist das System dann nicht mehr ergodisch.

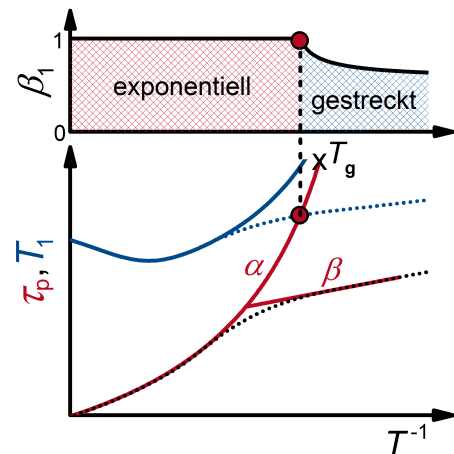


Abb. 14: Übergang zwischen exponentieller und gestreckter SGR bei $T_1 = \tau_p$ nahe T_g .

Um eine mögliche Nichtexponentialität in den Aufbaukurven zu berücksichtigen, kann statt Gl. (71) eine KWW-Funktion für die Anpassung verwendet werden, welche durch β_1 eine mögliche Streckung des Magnetisierungsaufbaus einschließt und gegeben ist durch:

$$\frac{M(t_r)}{M_0} = 1 - C \exp\left(-\left(\frac{t_r}{T_{1(K)}}\right)^{\beta_1}\right) \quad (74)$$

Im exponentiellen Fall mit $\beta_1 = 1$ erhält man $T_{1(K)} = T_1$. Tragen unterschiedliche Spezies zur gesamten Magnetisierung bei, kann die Beschreibung durch eine Superposition von KWW-Funktionen erfolgen.

5.3.4 Linienformanalyse von ^2H -1D-Spektren

Anhand der LFA von eindimensionalen (1D) ^2H -NMR-Spektren lassen sich Informationen über die Struktur und Dynamik auf Zeitskalen im Bereich von μs gewinnen. Dies basiert darauf, dass die Quadrupolfrequenzen ω_Q von den Orientierungen der molekularen Bindungen abhängen und sich durch dynamische Prozesse ändern können. Die eindimensionalen Spektren ergeben sich durch eine FT des aufgenommenen Zeitsignals, welches unter dem Einfluss der QW zeitlich oszilliert, vgl. Gl. (63). Im Gegensatz zu monokristallinen Substanzen liegt in ungeordneten Materialien eine im Idealfall isotrope Verteilung der Orientierungen vor. Aus der Überlagerung aller Frequenzbeiträge resultiert ein inhomogen verbreitertes Festkörperspektrum und es ergibt sich die charakteristische *Pake*-Form. Mit Frequenzbeiträgen von $\nu_{\min} = -2\pi\delta_Q$ bis $\nu_{\max} = 2\pi\delta_Q$ erstreckt sich die gesamte Breite des Spektrums typischerweise über etwas mehr als hundert kHz. Durch destruktive Interferenz kommt es dann schon innerhalb der ersten $10\mu\text{s}$ zu einem deutlichen Abfall des Zeitsignals. Die Detektion des Signals kann erst nach einer gewissen Totzeit nach dem Puls erfolgen¹⁸, was sich im Falle eines FID erheblich auf die Form und die Intensität der Spektren auswirkt. Mit der geeigneten Pulssequenz ist es möglich, ein Spinecho zu erzeugen, bei dem die Phasenevolution rückgängig gemacht werden kann. Der Einfluss der Totzeit kann auf diese Weise eliminiert werden. Bei den hier durchgeführten Messungen der ^2H -Spektren, wird das Signal deshalb mit einem Festkörperecho (engl. *solid echo*, SE) statt mit einem einfachen FID detektiert.

Solid-Echo-Experiment

Im Falle einer inhomogenen¹⁹ Verbreiterung der Spektren sowohl durch den Einfluss der QW als auch durch den der homonuklearen DW erfolgt mit der SE-Sequenz eine Rephasierung des Spinsystems. Die Pulssequenz besteht dabei aus zwei um 90° zueinander phasenverschobenen 90° -Pulsen, welche in einem Zeitabstand von t_e aufeinander folgen, also:

$$90_y^\circ - t_e - 90_x^\circ$$

¹⁸ Die Totzeit ist durch ein Nachschwingen des elektrischen Schwingkreises verursacht und ist durch die Resonanzfrequenz und die Güte des Schwingkreises bestimmt.

¹⁹ Das SE ist nicht anwendbar bei homogener Verbreiterung zum Beispiel durch DW.

Die zeitliche Entwicklung von $\hat{\rho}(t)$ beschreibt die Wirkung dieser Pulsfolge. Nach dem ersten 90°_y -Puls ergibt sich $\hat{\rho}_r(0) = \hat{I}_x$. Analog zu Gl. (63), siehe Kap. 5.3.2, hat sich $\hat{\rho}(t)$ nach der Evolutionszeit t_e unter dem Einfluss der QW entwickelt zu:

$$\hat{\rho}_r(t_e) = \hat{I}_x \cos(\omega_Q t_e) + i \left(\hat{T}_1^{(2)} + \hat{T}_{-1}^{(2)} \right) \sin(\omega_Q t_e) \quad (75)$$

Durch den sich anschließenden 90°_x -Puls ändert sich das Vorzeichen des zweiten Terms in Gl. (76) sodass gilt:

$$\hat{\rho}_r(t_e) = \hat{I}_x \cos(\omega_Q t_e) - i \left(\hat{T}_1^{(2)} + \hat{T}_{-1}^{(2)} \right) \sin(\omega_Q t_e) \quad (76)$$

Unter erneutem Einfluss der QW während der Zeit t ausgehend vom zweiten Puls erhält man:

$$\hat{\rho}_r(t_e, t) = \hat{I}_x \left[\cos(\omega_Q (t - t_e)) \right] + i \left(\hat{T}_1^{(2)} + \hat{T}_{-1}^{(2)} \right) \left[\sin(\omega_Q (t - t_e)) \right] \quad (77)$$

Zur Zeit $t = t_e$ erscheint das Echo und es resultiert wieder der gleiche Dichteoperator $\hat{\rho}_r(t_e, t = t_e) = \hat{I}_x$ wie unmittelbar nach dem ersten Puls. Somit ist das Spinsystem am Echomaximum vollständig rephasiert. Legt man mit $\tilde{t} = t - t_e$ den zeitlichen Ursprung an der Stelle des Echomaximums fest, ergibt sich für $\hat{\rho}_r(\tilde{t})$ der identische Ausdruck wie im Fall eines FID im direkten Anschluss an den 90° -Puls aus Gl. (63). Nach der FT ausgehend vom Echomaximum erhält man also die gewünschten Spektren, ohne Einfluss der Totzeit.

Linienform von Pulverspektren

Die spektrale Intensität ergibt sich im statischen Fall aus der Verteilung der Frequenzbeiträge $P(\omega)$, wobei die auftretenden Frequenzen durch die QW verursacht werden mit $\omega = \pm\omega_Q$. Für $\eta = 0$ wird Gl. (62) zu $\omega_Q = \delta_Q(3\cos^2\theta - 1)/2$. Mit $P(\omega_Q) = P(\theta)d\theta/d\omega_Q$ und einer isotropen Winkelverteilung mit $P(\theta) = \sin(\theta)$ ergibt sich das Pulverspektrum für einen der beiden Übergänge zu:

$$P(\omega_Q) = \frac{1}{\sqrt{6\delta_Q(\omega_Q + \delta_Q/2)}}; \quad -\frac{\delta_Q}{2} \leq \omega_Q \leq \delta_Q \quad (78)$$

Wie schon direkt aus Gl. (62) ersichtlich, ist mit $\theta = 0$ die maximale Frequenz durch $\omega_Q = \delta_Q$ gegeben. Für $\theta = \pi/2$ ergibt sich eine Singularität bei $\omega_Q = -\delta_Q/2$. Inhomogene Linienverbreiterungen durch die DW, sowie durch die SSR führen zu einer Faltung des Spektrums mit einer *Gauß*- bzw. einer *Lorentz-Funktion*. Ebenfalls kann eine Verteilung von δ_Q bei ungeordneten Materialien zu einer zusätzlichen Verbreiterung führen. Aus diesen Gründen ist das experimentell gemessene Spektrum bei $-\delta_Q/2$ endlich. Für die beiden erlaubten Übergänge ergibt sich für jede Orientierung ein Linienpaar mit $\pm\omega_Q$, weshalb sich das typische Spektrum $P(\omega) = (P(\omega_Q) + P(-\omega_Q))/2$ mit der symmetrischen Form ergibt, das man als *Pake-Spektrum* bezeichnet.

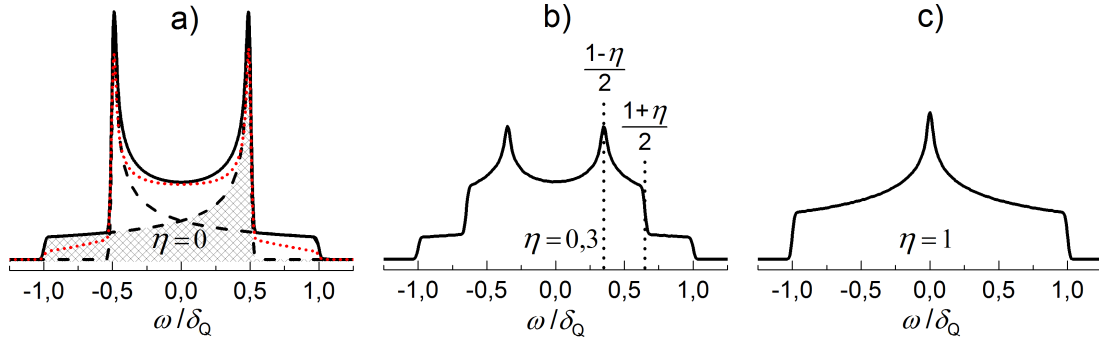


Abb. 15: Numerisch berechnete, flächennormierte *Pake-Spektren* für die unterschiedlichen Asymmetrieparameter $\eta = 0$ und $0,3$ sowie 1 , über die Frequenz in der Einheit des Anisotropieparameters δ_Q aufgetragen. Es wurde eine Faltung mit einer *Gauß-Funktion* mit Halbwertsbreite $0,03 \cdot \delta_Q$ verwendet. In Teilbild a) sind für $\eta = 0$ zusätzlich zum gesamten Spektrum die jeweiligen Anteile beider Übergänge eingezeichnet (gestrichelte Linien). Die gepunktete Linie verdeutlicht Anregungseffekte bei einer Dauer der 90° -Pulse von $2,5 \mu\text{s}$, errechnet mit Gl. (79). Der Fall $\eta = 0,3$ ist in b) gezeigt. Die Singularitäten verschieben sich in Richtung Zentralfrequenz $\omega = 0$. Bei dem Spektrum in Teilbild c) mit $\eta = 1$ laufen die Singularitäten bei $\omega = 0$ zusammen.

Im Fall von $\eta \neq 0$ ist die theoretische Beschreibung komplizierter und kann numerisch berechnet werden. Aus Gl. (62) erkennt man, dass das Spektrum eines einzelnen Übergangs Frequenzen von $-\delta_Q(1 - \eta)/2$ bis δ_Q umfasst. Die Singularitäten verschieben sich also in Richtung Zentralfrequenz und erscheinen bei $\omega = \pm\delta_Q(1 - \eta)/2$.

Zuvor wurde die Anwesenheit der WW während der Pulseinstrahlung vernachlässigt. Dieser Ansatz liefert eine gute Beschreibung, wenn alle lokalen Felder deutlich schwächer als die Feldstärke B_1 sind, was sich im Falle der QW nicht immer realisieren lässt. Die Pulsdauer t_p der beiden 90° -Pulse sollte möglichst kurz sein, um ein breites Frequenzband anzuregen, vgl. Kap. 5.3.2. Der Anregungseffekt ist in Abb. 15 für eine 90° -Pulsdauer von $2,5 \mu\text{s}$ verdeutlicht. Dieser kann über eine Multiplikation des perfekt angeregten Spektrums mit einer Anregungsfunktion A berücksichtigt werden. Im Falle eines SE infolge der QW ist diese gegeben durch [17]:

$$A = \left(\omega_1 t_p \frac{\sin \left(t_p \sqrt{\omega_1^2 + (\omega_Q/2)^2} \right)}{t_p \sqrt{\omega_1^2 + (\omega_Q/2)^2}} \right)^3 \quad (79)$$

Bewegungsver schmäl erung

Molekulare Reorientierungen können die Form der Spektren stark beeinflussen, sobald die Sprungrate den Bereich der Spektrenbreite erreicht. Hierbei kann zwischen drei Grenzfällen unterschieden werden. Entscheidend ist der Vergleich der Korrelationszeit τ_2 mit der experimentellen Zeitskala, welche durch die benötigte Zeit für die Detektion eines Festkörperspektrums und somit durch die zeitliche Entwicklung des Spinsystems bestimmt ist.

Grenzfall langsamer Dynamik:

Für $\tau_2 \gg \delta_Q^{-1}$ ist die mittlere Verweildauer in einer molekularen Orientierung wesentlich länger als die Dauer einer Periode aufgrund der WW und die molekularen Orientierungen bleiben während der Detektion des Zeitsignals bestehen. Die Reorientierungen ereignen sich deshalb zu langsam, um eine Änderung der Linienform zu verursachen. Die statische Überlagerung aller Frequenzbeiträge ergibt dann die typische, zuvor beschriebene *Pake-Form* eines Pulverspektrums.

Intermediärer Bereich:

Im intermediären Regime mit $\tau_2 \approx \delta_Q^{-1}$ findet der Linienformübergang statt. Die Linienform des Spektrums ist dann besonders sensitiv auf kleine Änderungen in der Dynamik. Die spezielle Form des Spektrums hängt in komplexer Weise von der Bewegungsgeometrie, der Sprungwinkelverteilung und der Sprungrate ab. Durch die Analyse der charakteristischen Linienform besteht die Möglichkeit, Kenntnis über den zugrundeliegenden Bewegungsmechanismus zu gewinnen. Theoretische Vorhersagen über die Form der Spektren lassen sich zum Beispiel anhand von RW-Simulationen für unterschiedliche Modelle treffen.

Grenzfall schneller Dynamik:

Dieser Grenzfall liegt für $\tau_2 \ll \delta_Q^{-1}$ vor, sodass innerhalb einer Periode aufgrund der entsprechenden WW, viele Reorientierungen stattfinden. Die permanente Änderung der Frequenzen während der Detektionsdauer führt dazu, dass im Spektrum lediglich eine über alle Orientierungen gemittelte Frequenz beobachtet wird. Für IR wie sie sich für gewöhnlich in Flüssigkeiten ereignen oder für Tetraedersprünge (engl.: *tetrahedral jump* TJ), verschwindet dieser Mittelwert $\bar{\omega} = 0$. In diesem Fall resultiert eine schmale *Lorentz-Linie*, vgl. Gl. (65). Für anisotrope Bewegung wird die QW nicht vollständig gemittelt. Durch die eingeschränkte Bewegungsgeometrie ergibt sich ein nicht verschwindender, gemittelter Feldgradiententensor. Das Frequenzspektrum, das sich daraus ergibt, lässt sich mit einem gemittelten Anisotropieparameter $\bar{\delta}_Q$ und einem gemittelten Asymmetrieparameter $\bar{\eta}$ berechnen durch:

$$\bar{\omega}_Q = \frac{\bar{\delta}_Q}{2} \left(3 \cos^2 \theta_a - 1 - \bar{\eta} \sin^2 \theta_a \cos(2\phi_a) \right) \quad (80)$$

In Analogie zum statischen Fall beschreiben θ_a und ϕ_a die Orientierung des B_0 -Feldes im HS des gemittelten Feldgradiententensors. Im schnellen Grenzfall resultiert demnach aus der anisotropen Bewegung ein verschmälertes *Pake-Spektrum*. Für eine Rotation der Bindungen um eine N-zählige Symmetrieachse mit $N \geq 3$ auf einem Konusmantel mit einem halben Öffnungswinkel ψ (Winkel zwischen der Rotationsachse und der Bindung) oder bei N-Platz-Sprüngen zwischen äquivalenten Plätzen auf entsprechendem Konusrand gilt $\bar{\eta} = 0$. Für $\eta = 0$ reduziert sich der Anisotropieparameter im gemittelten Fall zu:

$$\bar{\delta}_Q = \frac{\delta_Q}{2} \left(3 \cos^2 \psi - 1 \right) \quad (81)$$

Reduktionsfaktor

Infolge von Reorientierungen kommt es während der SE-Pulsfolge zu Frequenzänderungen. Eine vollständige Rephasierung zum Zeitpunkt des Echomaximums setzt jedoch voraus, dass jeweils während t_e vor und nach dem zweiten Puls die gleiche Phasenevolution der individuellen Spins erfolgt, also gleiche Frequenzen vorliegen. Durch molekulare Dynamik reduziert sich folglich die Amplitude des Echos. Die Verringerung der Signalamplitude kann über den Reduktionsfaktor R beschrieben werden. Im intermediären Bereich ($\tau_2 \approx \delta_Q^{-1}$) ist die Reduktion des Signals besonders hoch. Im Grenzfall langsamer Dynamik gilt $R = 1$, da das SE dann eine vollständige Rephasierung²⁰ bewirkt. Bei Temperaturen deutlich oberhalb des Linienformübergangs liegt der schnelle Grenzfall vor. Eine Dephasierung durch statische Frequenzanteile findet dann nicht mehr statt, da sich die Frequenzunterschiede aufgrund der schnellen Änderungen während t_e herausmitteln und es gilt ebenfalls $R = 1$. In diesem Bereich ist ein SE wirkungslos.

Der Verlauf des Reduktionsfaktors $R(\log \tau_2)$ hängt vom Bewegungsmechanismus ab und lässt sich zum Beispiel durch RW-Simulationen berechnen [218]. In Abb. 17 a) sind für $\delta_Q = 2\pi \cdot 161$ kHz simulierte Reduktionsfaktoren für drei unterschiedliche Bewegungsmodelle gezeigt, welche aus Literatur entnommen wurden [218, 219]. Man erkennt, dass $R(\tau_2)$ jeweils bei $\tau_2 = \delta_Q^{-1}$ fast vollständig auf den Wert 0 abfällt. Für TJ und IRJ verhält sich $R(\tau_2)$ ²¹ sehr ähnlich. Im Fall von IR mit einem festem Sprungwinkel $\chi = 15^\circ$ erfolgt vollständige Rephasierung erst bei längeren Korrelationszeiten als im Fall der anderen beiden Sprungmodelle.

Liegt nun heterogene Dynamik vor, muss die Verteilung von Korrelationszeiten in die theoretische Beschreibung einbezogen werden, was schematisch in Abb. 17 b) am Beispiel einer CC-Verteilung mit $\gamma = 0,5$ für IRJ veranschaulicht wird. Bei einem gegebenen Wert für τ_p ergibt sich durch Multiplikation von $G(\log \tau_2)$ und $R(\log \tau_2)$ eine effektiven Verteilung $G_{\text{eff}}(\log \tau_2)$, welche dann nicht mehr auf eins normiert ist, siehe Abb. 17 b). $R(\log \tau_p)$ ist dann durch den Flächeninhalt unter der Kurve $G_{\text{eff}}(\log \tau_p | \log \tau_2)$ gegeben.

$$R(\log \tau_p) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\log \tau_p | \log \tau_2) R(\log \tau_2) d\log \tau_2 \quad (82)$$

In Abb. 17 c) ist $R(\log \tau_p)$ für das Beispiel aus Abb. 17 b) gezeigt. Man erkennt, dass die Heterogenität zu einer Verbreiterung von $R(\tau_p)$ führt und dass sich infolge dessen $R(\log \tau_p)$ am Minimum deutlich erhöht.

²⁰ Insbesondere für lange t_e kann $R < 1$ durch eine inhomogene Spektrenverbreiterung aufgrund der DW begründet sein.

²¹ Bei der Simulation wurden für IRJ und TJ die Parameter $\eta = 0,1$ und $t_e = 20 \mu\text{s}$ sowie $\delta_Q = 2\pi \cdot 168$ kHz verwendet [219], wodurch sich $t_e \approx 20,9 \mu\text{s}$ nach einer Umrechnung auf $\delta_Q = 2\pi \cdot 161$ kHz ergibt. Für IR mit $\chi = 15^\circ$ wurde mit $\eta = 0$ und $t_e = 20 \mu\text{s}$ sowie $\delta_Q = 2\pi \cdot 125$ kHz simuliert [218], was nach der Umrechnung auf $2\pi \cdot 161$ kHz dem Wert $t_e = 15,5 \mu\text{s}$ entspricht.

Zwei-Komponenten-Spektren

Im Fall heterogener Dynamik können beide Grenzfälle $\tau_2 \ll \delta_Q^{-1}$ und $\tau_2 \gg \delta_Q^{-1}$ zusammen innerhalb der Verteilung $G(\log \tau_2)$ vorliegen. Aufgrund der reduzierten Amplitude tragen Korrelationszeiten τ aus dem intermediären Bereich nicht mehr zur effektiven Verteilung und damit zur Linienform bei, siehe Abb. 17 b). Somit ergeben sich Zwei-Komponenten-Spektren, welche für IR durch eine gewichtete Superposition der Signalanteile von *Lorentz- S_L* und *Pake-Linie S_p* gegeben sind [201]. Aus den für unterschiedliche Temperaturen gemessenen Spektren, siehe Abb. 16, ergibt sich der Anteil der *Lorentz-Linie* am gesamten Spektrum $W_L = S_L/(S_L + S_p)$, welcher von τ_p abhängt mit:

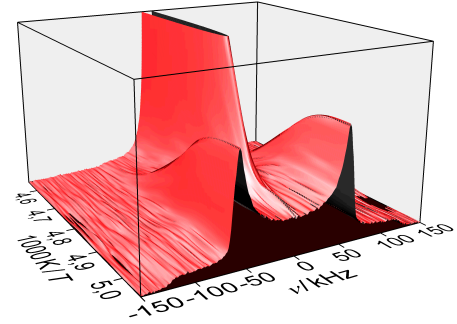


Abb. 16: Flächennormierte ^2H -Zwei-Phasen-Spektren gemessen an einer binären Mischung aus Glycerin(D5) und H_2O im Massenverhältnis 50:50 in MCM-41-Poren.

$$W_L(\log \tau_p) = \frac{\int_{-\infty}^{-\delta_Q} G(\log \tau_p | \log \tau_2) R(\log \tau_2) d\log \tau_2}{R(\log \tau_p)} \quad (83)$$

Aus der LFA lassen sich mit Verwendung von Gl. (83) temperaturabhängige Peak-Korrelationszeiten $\tau_p(T)$ für den Übergangsbereich zwischen *Lorentz-* und *Pake-Linie* bestimmen. Die für unterschiedliche Temperaturen anhand der Integralintensitäten beider superponierten Anteile bestimmten Werte für $W_L(T)$ lassen sich dann den errechneten Werten für $W_L(\log \tau_p)$ gegenüberstellen, woraus sich dann $\tau_p(T)$ ergibt. Für eine bekannte Breite der Verteilung von Korrelationszeiten, welche zum Beispiel aus der SGR anhand des T_1 -Minimums bestimmt werden kann, lässt sich Gl. (83), mit Verwendung des entsprechenden Reduktionsfaktors²² $R(\log \tau_2)$ für ein geeignetes Bewegungsmodell, berechnen.

In Abb. 17 d) sind theoretische Kurven $W_L(\log \tau_p)$ zum Vergleich für unterschiedliche Bewegungsmechanismen und damit Reduktionsfaktoren $R(\log \tau_2)$ für die ebenfalls in Abb. 17 b) und c) verwendete CC-Verteilung aufgetragen. Man erkennt, dass W_L im Allgemeinen vom Bewegungsmechanismus abhängt. Aufgrund unvollständiger Refokussierung ist der *Lorentz-Anteil* höher als im theoretischen Fall $R(\log \tau_p) = 1$ und bei $\tau_p = \delta_Q^{-1}$ gilt $W_L > 0,5$. Wird $R(\log \tau_2)$ nicht berücksichtigt, erhält man also aus der Analyse von $W_L(\log \tau_p)$ zu kurze τ_p -Werte.

²² Alternativ kann $R(\log \tau_2)$ durch eine geeignete Funktion wie zum Beispiel eine logarithmischen Normalverteilung angenähert werden. Selbst bei Vernachlässigung des Reduktionsfaktors, also mit $R(\log \tau_2) = 1$ ist die Abweichung meist geringer als eine Größenordnung, was anhand der Vergleiche in Abb. 5.3.4 d) verdeutlicht ist.

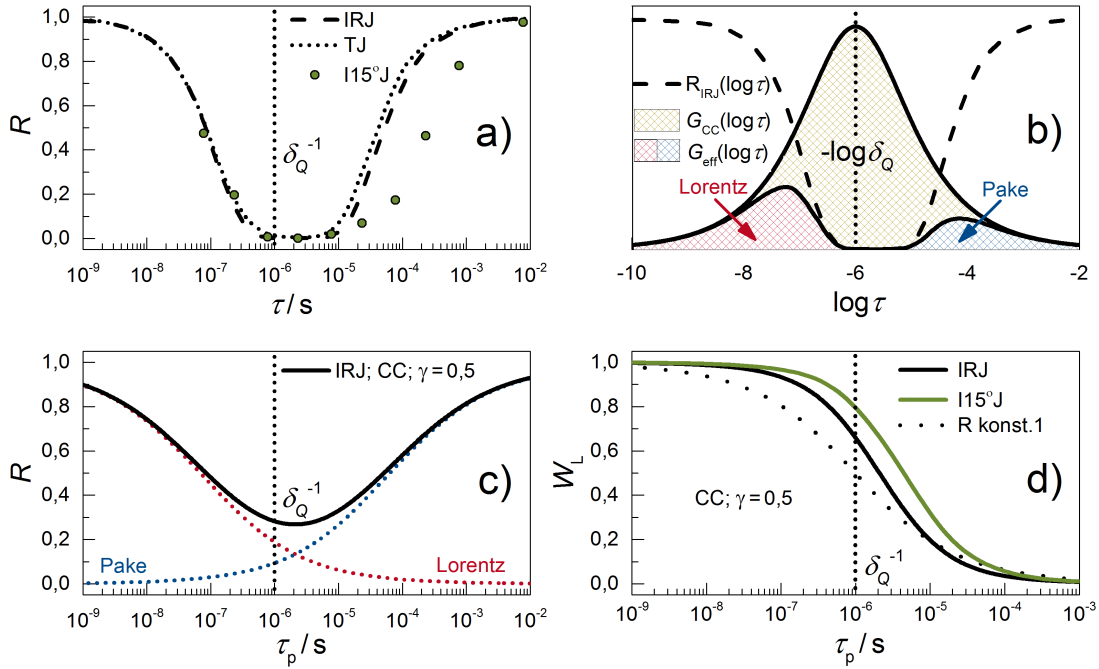


Abb. 17: Einfluss des Bewegungsmechanismus und der Verteilung $G(\log \tau_2)$ auf R und die Signalamplitude der *Lorentz*- und *Pake*-Anteile bei ^2H -SE-Experimenten. Der Wert $\delta_Q^{-1} = 1 \mu\text{s}$ ist durch die vertikale Linie gezeigt. In a) ist $R(\tau_2)$ aus RW-Simulationen für die Bewegungsmodelle: IRJ (gestrichelte Linie) und TJ (gepunktete Linie) für $t_e = 20,9 \mu\text{s}$ und $\eta = 0,1$ sowie IR mit Sprungwinkel $\chi = 15^\circ$ (I15°J) für $t_e = 15,5 \mu\text{s}$ und $\eta = 0$ (Kreise) aufgetragen [218, 219]. Teilbild b) zeigt eine effektive Verteilung $G_{\text{eff}}(\log \tau_2)$ am Beispiel IRJ mit einer CC-Verteilung $G_{\text{CC}}(\log \tau_2)$ und $\gamma = 0,5$. Durch $R(\log \tau_2)$ werden die Beiträge aus dem intermediären Bereich unterdrückt. Die rot schraffierte Fläche unter $G_{\text{eff}}(\log \tau_2)$ mit $\log \tau_2 < -\log \delta_Q$ ergibt den *Lorentz*-Anteil und die blaue Fläche mit $\log \tau_2 > -\log \delta_Q$ den *Pake*-Anteil im Spektrum, welche mit den gepunkteten Linien in Teilbild c) über τ_p aufgetragen sind. Aus der Summe beider ergibt sich dann $R(\log \tau_p)$ (durchgezogene Linie). In d) ist die Gewichtung der *Lorentz-Linie* W_L für gleiche Annahmen wie in b) und c) (schwarze durchgezogene Linie) gezeigt. Zum Vergleich ist W_L für I15°J (grüne Linie), sowie für $R(\tau_2) = 1$ (gepunktete Linie) eingezeichnet.

5.3.5 ^2H -stimulierte-Echo-Experimente

^2H -STE-Experimente in der Zeitdomäne ermöglichen die direkte Messung von Korrelationsfunktionen der molekularen Reorientierungen. Dabei sind STE sensitiv auf sehr langsame Rotationsdynamik mit τ_p im Bereich von etwa 10^{-4} s bis 1 s. Es werden nun zwei unterschiedliche Pulssequenzen beschrieben.

$$\text{ss} : 90_y^\circ - t_e - 45_x^\circ - t_m - 45_x^\circ - t_e \quad (84)$$

$$\text{cc} : 90_y^\circ - t_e - 90_y^\circ - t_m - 90_y^\circ - t_e$$

Beide Sequenzen basieren darauf, dass die Quadrupolfrequenzen $\omega_Q(t)$ zu zwei Zeiten miteinander korreliert werden. Während der Evolutionszeit t_e entwickeln sich die Phasen $\omega_Q(0)t_e$. Unmittelbar vor dem zweiten Puls ist der gleiche Zustand präpariert, wie er schon zuvor in Kap. 5.3.4 mit Gl. (76) für das SE beschrieben wurde. Der zweite Puls dient nun dazu die Phaseninformation zu speichern. Dabei wird durch den 45°_x -Puls der Sinusanteil aus Gl. (76) im *Spin-Alignment*-Zustand $\hat{T}_0^{(2)}$, siehe Gl. (69), gespeichert, während der 90°_y -Puls den Kosinusanteil in den *Zeeman*-Zustand \hat{I}_z überführt. Aus diesem Grund werden die Pulsfolgen auch als *Spin-Alignment*- und *Zeeman-Sequenz* bezeichnet. Der jeweils relevante Term²³ des Dichteoperators lautet dann $\sqrt{3/2} \sin(\omega_Q(0)t_e) \hat{T}_0^{(2)}$ bzw. $-\cos(\omega_Q(0)t_e) \hat{I}_z$. Während der anschließenden Mischzeit $t_m \gg t_e$ ist Reorientierung möglich. Gleichzeitig relaxiert das Spinsystem für beide Pulsfolgen mit den unterschiedlichen Zeitkonstanten T_{1Q} aus Gl. (70) oder T_1 aus Gl. (68), siehe Kap. 5.3.3, was durch Multiplikation mit einem entsprechenden Relaxationsterm $\Phi_r(t_m)$ berücksichtigt wird. Durch den dritten 45°_x - oder 90°_y Puls wird dann die zuvor gespeicherte Phaseninformation wieder abgerufen, indem der Zustand zurück in die Transversalebene gedreht wird. Nun findet eine Zeitentwicklung mit $\omega_Q(t_m)t_e$ statt. Bei beiden Pulsfolgen entwickelt sich jeweils ein Echo, welches am Maximum bei $t = t_e$ beschrieben ist durch:

$$\hat{\rho}^{ss}(t_e, t_m) = \frac{3}{4} \sin(\omega_Q(0)t_e) \sin(\omega_Q(t_m)t_e) \hat{I}_x \quad (85)$$

$$\hat{\rho}^{cc}(t_e, t_m) = -\cos(\omega_Q(0)t_e) \cos(\omega_Q(t_m)t_e) \hat{I}_x \quad (86)$$

Aus Gl. (85) und Gl. (86) kann man nun mit Gl. (36) die Zeitabhängigkeit der Magnetisierung $M(t_e, t_m)$ berechnen. Durch das Ensemblemittel werden alle möglichen Orientierungen vor und nach t_m berücksichtigt. So erhält man jeweils die zu $M(t_e, t_m)$ proportionale Echoamplitude mit:

$$E^{ss}(t_e, t_m) = \langle \sin(\omega_Q(0)t_e) \sin(\omega_Q(t_m)t_e) \rangle \quad (87)$$

$$E^{cc}(t_e, t_m) = \langle \cos(\omega_Q(0)t_e) \cos(\omega_Q(t_m)t_e) \rangle \quad (88)$$

Durch die beiden Pulssequenzen wird also der Sinus oder der Kosinus der Phasen zu den zwei Zeiten vor und nach t_m korreliert. Molekulare Reorientierungen führen also zu einem Korrelationsabfall über t_m . Bewegung während $t_e \ll t_m$ wurde dabei vernachlässigt.

Im Allgemeinen fallen Gl. (87) und Gl. (88) für $t_m \rightarrow \infty$ nicht auf den Wert 0, sondern auf einen von t_e abhängigen Plateauwert ab. Diese Restkorrelation lässt sich beschreiben durch:

$$F_\infty^{ss,cc}(t_e) = \frac{E^{ss,cc}(t_e, t_m \rightarrow \infty)}{E^{ss,cc}(t_e, t_m \rightarrow 0)}; \quad 0 \leq F_\infty^{ss,cc} \leq 1 \quad (89)$$

²³ Beiträge von Doppelquantenkohärenzen werden durch einen geeigneten Phasenzyklus eliminiert.

Für eine isotrope Bewegung sind die Orientierungen nach einer unendlichen Zeit von denen bei $t_m = 0$ statistisch unabhängig. Für $E^{ss,cc}(t_e, t_m \rightarrow \infty)$ ergibt sich das Ensemblemittel durch das Produkt aus zwei unabhängigen Pulvermittlungen jeweils für $\omega_Q(0)$ und $\omega_Q(\infty)$. Die Anfangsamplitude $E^{ss,cc}(t_e, t_m \rightarrow 0)$ folgt wegen $\omega_Q(0) = \omega_Q(\infty)$ aus einem gemeinsamen Pulvermittel. Für die Restkorrelation erhält man:

$$F_{\infty}^{ss}(t_e) = \frac{\left(\int_0^1 \sin(\omega_Q(\theta)t_e) d\cos\theta \right)^2}{\int_0^1 \sin^2(\omega_Q(\theta)t_e) d\cos\theta}; F_{\infty}^{cc}(t_e) = \frac{\left(\int_0^1 \cos(\omega_Q(\theta)t_e) d\cos\theta \right)^2}{\int_0^1 \cos^2(\omega_Q(\theta)t_e) d\cos\theta} \quad (90)$$

In Abb. 18 ist die t_e -Abhängigkeit von F_{∞}^{ss} und F_{∞}^{cc} dargestellt. Anhand des Vergleichs zwischen den Ergebnisse für IR und solchen für Reorientierungen mit Tetraedergeometrie erkennt man deutlich den Einfluss des zugrundeliegenden Bewegungsmechanismus. $F_{\infty}^{cc}(t_e)$ enthält somit Informationen über die Sprunggeometrie. Während $F_{\infty}^{ss,cc}$ für $t_e \rightarrow \infty$ bei IR gegen den Wert 0 läuft, zeigt sich für TJ im gesamten Bereich eine deutlich erhöhte Restkorrelation. Für Sprünge zwischen N Plätzen mit gleicher Besetzungswahrscheinlichkeit ergibt die begrenzte Anzahl an möglichen Orientierungen $F_{\infty}^{ss,cc}(t_e \rightarrow \infty) = 1/N$. Beim Zeeman-Experiment sind Messungen mit sehr kurzen t_e durch den geringen Abfall von $E^{cc}(t_m)$ problematisch. In diesem Fall ist die Verwendung der Spin Alignment-Sequenz vorteilhaft. Für IR gilt:

$$\lim_{t_e \rightarrow 0} F_{\infty}^{ss} = 0; \lim_{t_e \rightarrow 0} F_{\infty}^{cc} = 1 \quad (91)$$

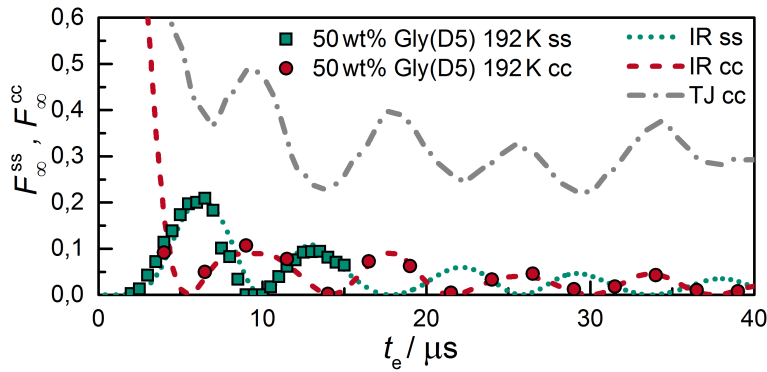


Abb. 18: F_{∞}^{ss} (gepunktete Linie) und F_{∞}^{cc} (gestrichelte Linie) in Abhängigkeit von t_e . Aufgetragen sind mit Gl. (90) errechnete Werte für IR zusammen mit experimentellen Ergebnissen für eine binäre Mischung aus Glycerin(D5) und H_2O im Massenverhältnis 50:50 bei $T = 192$ K (Symbole). Zum Vergleich ist zusätzlich F_{∞}^{cc} aus RW-Simulationen für TJ eingezeichnet (gestrichelt-gepunktete Linie) [182], wobei die t_e -Werte unterschiedlichen Asymmetrieparametern entsprechend skaliert wurden.

Für E^{ss} betrachtet man häufig den Grenzfall²⁴ sehr kurzer t_e , sodass sich Gl. (87) nähern lässt zu:

$$E^{ss}(t_e, t_m) \approx \langle \omega_Q(0) \omega_Q(t_m) \rangle t_e^2 \quad \text{für} \quad \delta_Q t_e \ll 1 \quad (92)$$

Es werden also gemäß Gl. (92) direkt die Quadrupolfrequenzen miteinander korreliert. Für einen axialsymmetrischen elektrischen Feldgradient mit $\eta = 0$ lässt sich anhand von Gl. (92) die normierte Reorientierungsautokorrelationsfunktion²⁵ F_2 des zweiten Legendrepolynoms $P_2(\cos \theta) = 3 \cos^2 \theta - 1$ definieren.

$$E^{ss}(t_e, t_m) \xrightarrow{\delta_Q t_e \ll 1; \eta=0} F_2(t_m) := \frac{\langle P_2(\cos \theta(0)) P_2(\cos \theta(t_m)) \rangle}{\langle P_2(\cos \theta(0)) P_2(\cos \theta(0)) \rangle} \quad (93)$$

Der Korrelationsverlust durch Molekularodynamik lässt sich analog für beide Pulssequenzen beschreiben. Ein gestreckter Abfall kann häufig durch Anpassung mit einer auf den Plateauwert F_∞ abfallenden KWW-Funktion beschrieben werden. Die auf den Anfangswert 1 normierte Echoamplitude wird dann beschrieben durch:

$$F_2^{ss,cc}(t_m) = \left[F_\infty^{ss,cc} + (1 - F_\infty^{ss,cc}) e^{-(t_m/\tau_K)^{\beta_K}} \right] \Phi_r^{ss,cc}(t_m) \quad (94)$$

Zur Beschreibung des Abfalls, insbesondere für $G_{CC}(\log \tau_2)$ kann alternativ die ML-Funktion, siehe Kap. 2, verwendet werden [67]. Insbesondere für heterogene Dynamik mit breiten Verteilungen ist die Verwendung des geeigneten Modells bei der Analyse von $F_\infty(t_e)$ entscheidend. Während für einfache Flüssigkeiten im *Bulk* die Anpassung mit einer KWW-Funktion eine angemessene Beschreibung der zugrundeliegenden Verteilung ermöglicht, kann diese für Flüssigkeiten im *Confinement* zu systematisch erhöhten Werten für $F_\infty(t_e)$ führen. Im Fall einer symmetrischen CC-Verteilungen wäre die entsprechende ML-Funktion für eine aussagekräftige Studie von $F_\infty(t_e)$ zu verwenden. Aus Abb. 2 b) in Kap. 2 wird klar, dass sich für unterschiedliche Verteilungen die entsprechenden Korrelationsfunktionen im Wesentlichen in ihrem Langzeitverhalten voneinander unterscheiden. Gegenüber der KWW- fällt die ML-Funktion bei langen Zeiten deutlich langsamer auf den Wert Null ab, was bei der Anpassung mit Gl. (94) durch eine Erhöhung des freien Parameters F_∞ kompensiert werden muss. Die Abnahme der STE-Amplitude durch SGR wird durch Multiplikation mit der Relaxationsfunktion $\Phi_r(t_m)$ berücksichtigt, für die ebenfalls eine KWW-Funktion angenommen wird. Das ergibt dann für die beiden Pulssequenzen:

$$\Phi_r^{ss,cc}(t_m) = e^{-(t_m/T_{1(K)}^*)^{\beta_1^*}}; \quad T_{1(K)}^* := \begin{cases} T_{1Q(K)} & ss \\ T_{1(K)} & cc \end{cases}; \quad \beta_1^* := \begin{cases} \beta_{1Q} & ss \\ \beta_1 & cc \end{cases} \quad (95)$$

²⁴ Experimentell lässt sich dieser Grenzfall kaum realisieren. Möglich ist nur eine Extrapolation der aus dem Experiment bestimmten Werte für $\tau_p(t_e)$ zu $t_e \rightarrow 0$.

²⁵ Die Bezeichnung F_2 wird auch für lange t_e beibehalten, auch wenn die Grenzbetrachtung nicht mehr gerechtfertigt ist.

Im Fall von F_2^{cc} bietet sich der Vorteil, dass sich $T_{1(K)}$ und β_1 durch begleitende Messungen der SGR bestimmen und in der Anpassung festhalten lassen, während bei F_2^{ss} die beiden entsprechenden Größen als freie Parameter behandelt werden müssen. Aus τ_K und β_K erhält man nun die gewünschten Werte für τ_p . Für lange τ_p wird das zugängliche Zeitfenster durch die SGR begrenzt. Eine Voraussetzung für verlässliche Ergebnisse ist außerdem, dass der statische Grenzfall mit $R \approx 1$ vorliegt, da sonst schon während t_e die Magnetisierungsbeiträge schneller Anteile innerhalb der Verteilungen $G \log(\tau_2)$ zu Beginn der Messung bei $t_m = 0$ abgefallen sind.

Bei STE-Messungen mit kurzen t_e ist man sensitiv auf große Änderungen der Orientierung. Insbesondere für kleine Sprungwinkel χ ergeben sich diese erst nach einer hohen Anzahl aufeinander folgender Elementarsprünge, vgl. Kap. 2. Kurze t_e sind die Voraussetzung um die Gesamtbewegung der Moleküle zu registrieren. F_2 ergibt in diesem Fall die gewünschte Reorientierungskorrelationsfunktion mit der entsprechenden Zeitkonstante τ_2 [49, 20].

Im anderen Grenzfall $t_e \gg (\Delta\omega_Q(\chi))^{-1}$ tragen schon einmalige Sprungereignisse mit kleinen Winkeländerungen maximal zum Korrelationsverlust bei [49, 20]. Entscheidend für den Korrelationsabfall ist dann nur noch für welche relative Anzahl der Bindungen überhaupt eine Orientierungsänderung während t_m eingetreten ist unabhängig von der jeweiligen Häufigkeit aufeinanderfolgender Einzelsprünge und dem Sprungwinkel. In diesem Fall misst F_2 die Sprungkorrelationsfunktion mit der elementaren Sprungdauer τ_j . Abhängig vom Sprungwinkel fällt diese normalerweise für die α -Relaxation deutlich schneller ab als die Reorientierungskorrelationsfunktion, vgl. Kap. 2. Ein Vergleich von τ_2 und τ_j gibt demnach Aufschluss über χ , siehe Gl. (4). Oftmals erfordert die Beschreibung der t_e -Abhängigkeit komplexere Modelle, welche eine Verteilung von χ berücksichtigen [20].

Mit der zuvor beschriebenen Drei-Pulsfolge ist es nicht möglich F_2 bei sehr kurzen t_e zu messen, da dann das Echomaximum innerhalb der Totzeit auftritt. Durch Einstrahlen eines weiteren, zum vorausgehenden um $\pi/2$ phasenverschobenen 90° -Puls zur Zeit t_s nach dem dritten Puls, wird das Signal in einem weiteren Echo refokussiert, welches dann außerhalb der Totzeit liegt [184, 19]. Nach dem vierten Puls erfolgen zwei Echos zu den Zeiten $t_s \pm t_e$. Das Echo bei $t_s - t_e$ ist das SE des STE zur Zeit t_e nach dem dritten Puls. Bei Verwendung dieses Echos ist man auf den Bereich $t_e < t_s$ beschränkt. Ein zusätzliches virtuelles Echo zur Zeit t_e vor dem dritten Puls ergibt sich aus dem realen Echo durch umgekehrte Zeitentwicklung. Aus diesem geht das reale Echo bei $t_s + t_e$ hervor, welches hier für die Messungen verwendet wird.

5.3.6 Statische Feldgradienten

Bei der SFG-NMR wird ein Magnetfeld mit einem hohen statischen Gradient $g = dB/dz$ entlang der z -Achse verwendet. Deshalb hängt ω_0 von der Position z der Kerne ab mit:

$$\omega_0(z) = \gamma (B_0 + gz) \quad (96)$$

Der Hamiltonoperator in Anwesenheit des SFG lautet dann:

$$\hat{H}_G = -\gamma g z \hat{I}_z \quad (97)$$

Die STE-Pulssequenz im SFG-Experiment eignet sich um langsame Diffusionsbewegung entlang des Feldgradienten zu messen. Sie besteht aus drei in den zeitlichen Abständen t_e und t_m aufeinander folgenden 90° -Pulsen.

$$90^\circ - t_e - 90^\circ - t_m - 90^\circ - t_e$$

Für den Fall, dass die Mischzeit t_m wesentlich länger als die Evolutionszeit t_e ist, so dass die Diffusion während t_e vernachlässigt werden kann, lässt sich die Wirkungsweise des STE besonders einfach verstehen. Nach dem ersten Puls zum Beispiel 90_y° ist der reduzierte Dichteoperator durch $\hat{\rho}_r(0) = \hat{I}_x$ gegeben. Während t_e wirkt \hat{H}_G , wodurch das Spinsystem dephasiert. Die Phasen der Teilmagnetisierungen (Isochromaten) haben sich nach der Zeit t_e in der Transversalebene entsprechend der ortsabhängigen Larmor-Frequenzen $\omega_0(z_1) = \gamma g z_1$ entwickelt zu $\phi_1 = \omega_0(z_1)t_e$ und es gilt $\hat{\rho}_r(t_e) = \cos \phi_1 \hat{I}_x + \sin \phi_1 \hat{I}_y$, wobei z_1 den Ort im Zeitbereich vor t_m beschreibt. Während t_e erfolgt zusätzlich die SSR. Anschließend wird entweder der Sinus- durch einen zweiten 90_x° -Puls oder der Kosinusanteil durch einen 90_y° -Puls auf die z -Achse gedreht. Während t_m ist dann die Phaseninformation als longitudinale Magnetisierung gespeichert, wohingegen die Teilchen ihren Ort infolge von Diffusion ändern können. In dieser Zeit relaxiert das Spinsystem über die SGR. Die in der Transversalebene verbleibende Komponente zerfällt durch weitere Dephasierung. Im Anschluss folgt der dritte 90_x° -oder 90_y° -Puls, der die Magnetisierung wieder zurück in die Transversalebene dreht. Nun erfolgt die erneute Entwicklung der Phasen mit $\phi_2 = \omega_0(z_2)t$ mit $z_2 = z(t_m)$ und zur Zeit $t = t_e$ nach dem dritten Puls erscheint das STE. Bei einer kombinierten Verwendung von 90_x° - und 90_y° -Pulsen für den zweiten und dritten Puls ergibt sich:

$$\hat{\rho}_r(t_e, t_m) = \cos(\phi_2 - \phi_1) \hat{I}_x + \sin(\phi_2 - \phi_1) \hat{I}_y \quad (98)$$

Durch Ensemblemittel und Spurbildung lässt sich die komplexe Magnetisierung berechnen und man erhält:

$$S = \text{Sp} [\langle \hat{\rho}_r(t_e, t_m) \rangle (\hat{I}_x + i \hat{I}_y)] = \langle e^{i\phi_2(t_m)} e^{-i\phi_1(0)} \rangle \quad (99)$$

Durch Einsetzen von $\phi(t) = \gamma g t_e z(t)$, $\Delta z = z_2 - z_1$ und der Verwendung des Propagators aus (20) erhält man schließlich die Signalamplitude des STE für freie, isotrope Diffusion mit:

$$S(t_m) = \langle \exp(iq\Delta z) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} P(\Delta z, t_m) \exp(iq\Delta z) d\Delta z = \exp(-q^2 D t_m) \quad (100)$$

Dabei ist $q = g\gamma t_e$ der verallgemeinerte Streuvektor, welcher in Analogie zum Impulsübertrag in Streuexperimenten die Längenskala $L_D = q^{-1}$, auf der die Diffusion gemessen wird, definiert [57]. Wird nun zusätzlich der Einfluss der SSR und der SGR sowie die Teilchenbewegung während t_e berücksichtigt, ergibt sich für den Echoabfall:

$$S(t_e, t_m) = \exp\left(-\frac{2t_e}{T_2}\right) \exp\left(-\frac{t_m}{T_1}\right) \exp\left(-\gamma^2 g^2 t_e^2 D \left(t_m + \frac{2t_e}{3}\right)\right) \quad (101)$$

Im Grenzfall $t_m = 0$ beschreibt Gl. (101) die Amplitude für ein *Hahn-Echo* (HE), welches somit ebenfalls sensitiv auf die Diffusion ist. Die Pulssequenz des HE besteht aus einem 90° -Puls, gefolgt von der Evolutionszeit t_e , während der die Dephasierung und gleichzeitig die Diffusion sowie die SSR stattfinden und einem darauf folgenden 180° -Puls, der die Magnetisierung invertiert. Durch die anschließende Phasenevolution kommt es zur Rephasierung mit dem Echomaximum zum Zeitpunkt t_e nach dem zweiten Puls. Allerdings ist das HE weniger gut zum Studium langsamer Translationsbewegung geeignet als das STE, da die Diffusion dabei ausschließlich während der Evolutionszeiten stattfindet, welche durch die SSR begrenzt sind. Mischzeiten in den STE-Experiment können hingegen deutlich länger gewählt werden als t_e .

Diffusion in porösen Materialien

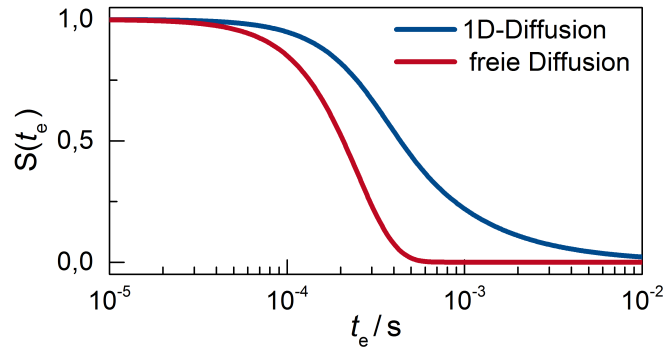


Abb. 19: Vergleich von freier Diffusion und 1D-Diffusion. Aufgetragen ist jeweils der Echoabfall über die Evolutionszeit $S(t_e)$ für die Parameter $g = 100 \text{ T/m}$ und $D = D_p = 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ und $t_m = 0, 1 \text{ s}$.

Bei Untersuchungen der Diffusion in MCM-41 und SBA-15 führt die poröse Matrix dazu, dass der Teilchentransport anisotrop ist [203]. Die Experimente sind sensitiv auf Längenskalen L_D , die wesentlich größer sind als die Porendurchmesser d . Mit der Annahme, dass molekulare Verschiebungen während t_m im Vergleich zur Porenlänge l klein sind, kann man geometrische Einschränkungen entlang der Poren vernachlässigen und für diese eine unendliche Länge annehmen. Unter solch idealen Bedingungen erwartet man, dass die Diffusion frei entlang der Porenachse gemessen wird, dass heißt, es liegt 1D-Diffusion vor. Unter der Annahme des *Gausschen Propagators* kann der STE-Abfall beschrieben werden durch [203, 27]:

$$S(t_m, t_e) = \int_0^\pi \exp\left(-q^2 D_p \cos^2 \theta \left(t_m + \frac{2t_e}{3}\right)\right) \sin \theta d\theta \quad (102)$$

Für den Fall, dass Diffusion nicht ausschließlich entlang der Porenachse, sondern ebenfalls senkrecht dazu stattfindet, was für die Wasserdiffusion in MCM-41-Poren beobachtet wurde [203], können zusätzlich zur Diffusion in axialer Richtung mit einem entsprechenden Diffusionskoeffizienten D_s ebenfalls molekulare Verschiebungen senkrecht zur Porenachse berücksichtigt werden. Eine solche anisotrope Diffusion lässt sich beschreiben durch [203, 27]:

$$S(t_m, t_e) = \int_0^\pi \exp\left(-q^2 (D_p \cos^2 \theta + D_s \sin^2 \theta) \left(t_m + \frac{2t_e}{3}\right)\right) \sin \theta d\theta \quad (103)$$

Durch $\cos \theta$ ergibt sich die Projektion der Verschiebungen entlang der Poren auf die z-Achse und mit $\sin \theta$ die der zu den Poren senkrechten Verschiebungen. Das Integral beschreibt die Mittelung mit der isotropen Verteilung aller Orientierungen. Als die beiden Spezialfälle beschreibt Gl. (103) sowohl 1D-Diffusion für $D_s = 0$ als auch den Fall der isotropen Diffusion für $D_p = D_s$. Mögliche Abweichungen von einer idealen 1D-Diffusion können sich beispielsweise durch Defekte in der Kanalstruktur wie zum Beispiel durch mögliche mikroporöse Kanäle innerhalb der Porenwände ergeben, sodass die Poren untereinander verbunden wären oder durch geringe Biegungen der Kanäle, welche sich bei Verschiebungen auf großen Längenskalen bemerkbar machen würden, aber auch durch ein Verlassen der Porenausgänge mit anschließender Diffusion zwischen einzelnen Poren bzw. Partikeln, sobald Wassermoleküle zu den Porenenenden diffundieren.

Falls Diffusion in Zwischenräumen der Partikel stattfinden kann, ist ebenfalls denkbar, dass dadurch die Ergebnisse der Diffusionskoeffizienten stark beeinflusst werden, wenn eine schnelle Diffusion innerhalb der Kanäle überlagert ist. Ein solcher Effekt sollte sich dann besonders bei langen Diffusionszeiten bemerkbar machen, wenn eine wesentliche Anzahl der Moleküle während der Dauer des Experiments die Porenausgänge erreicht.

6 Experimentelle Details

6.1 Mesoporöse Silikamaterialien

Die verwendeten MCM-41-Materialien wurden hauptsächlich vom *Arbeitskreis Buntkowsky, Eduard-Zintl-Institutes für anorganische und physikalische Chemie* synthetisiert und bereitgestellt. Die Synthese wurde dabei von Martin Brodrecht vorgenommen. Eine ausführliche Beschreibung der verwendeten Methode findet man in [73]. Experimentelle Details der durchgeführten Synthese sind aufgeführt in [223]. Durch Variation der Anzahl n an Kohlenstoffatomen der Alkylkette des Templates zwischen $n = 10$ bis 16 resultieren MCM-41-Materialien mit unterschiedlichen Porendurchmessern d , welche im Folgenden abhängig von der Kohlenstoffanzahl mit C_n bezeichnet werden. Mittels Analysen von ^{29}Si und ^{13}C NMR-MAS-Spektren wird sichergestellt, dass synthesebedingte Überreste des Templates nach der Kalzinierung bei $T = 923\text{ K}$ vollständig entfernt wurden. Zusätzlich finden experimentelle Studien mit der Verwendung zwei weiterer MCM-41-Materialien statt. Dabei handelt es sich einmal um MCM-41 von der Firma *Sigma-Aldrich*[®], für das vom Hersteller ein Porendurchmesser von $d = 2,8\text{ nm}$ angegeben wird. Informationen über die bei der Synthese verwendete Kettenlänge liegen hierfür nicht vor. Dieses Material wird ausschließlich zum Studium der Reorientierungsdynamik binärer Glycerin-Wasser-Mischungen in Silikaporen verwendet. In Studien der Selbstdiffusion von Wasser in Silikaporen wird ebenfalls ein weiteres MCM-41-Material einbezogen, welches zuvor vom *Arbeitskreis Buntkowsky* mit einer Templatlänge von 14 Kohlenstoffen synthetisiert wurde. Mit der Verwendung dieses Materials fanden schon zuvor Untersuchungen der Reorientierungsdynamik von Wasser im *Confinement* mittels ^2H -NMR sowie DS statt [181, 124]. Ein Teil der entsprechenden Ergebnisse sind in Abb. 7 und Abb. 9 aus Kap. 4.2 gezeigt. Im Folgenden wird dieses Silikamaterial stets mit $C14^*$ bezeichnet, um es von dem MCM-41-C14 aus der aktuellen Synthese zu unterscheiden. Um noch größere Porendurchmesser einzubeziehen, finden ebenfalls Experimente der Wasserdynamik in SBA-15 mit drei unterschiedlichen Porengrößen statt. Diese Porendurchmesser werden von den beiden jeweiligen Herstellern *Sigma-Aldrich*[®] mit $d = 4\text{ nm}$ sowie $d = 6\text{ nm}$ und von *ACS Material*[®] mit $d = 10,7\text{ nm}$ angegeben.

6.1.1 Charakterisierung der Silikamaterialien

Mittels *Rasterelektronenmikroskopie* (REM), werden Größe und Form der Silikapartikel untersucht. Die so gewonnenen Informationen über die maximale Porenlänge sind nützlich hinsichtlich der SFG-NMR-Studie der Selbstdiffusion, da die Ergebnisse durch die endliche Porenlänge beeinflusst werden könnten, falls die experimentelle Längenskala nicht deutlich kleiner ist als diese. Grundlegend für porengrößenabhängige Studien der Molekulardynamik werden Kenntnisse über die jeweiligen Porendurchmesser d der verwendeten Silikamaterialien vorausgesetzt. Für eine angemessene Befüllung der Poren mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, muss ebenfalls das spezifische innere Porenvolumen bei gegebener Masse des Silikamaterials V_p/m_{SiO_2} bekannt sein. Hierfür werden porösimetrische Studien mittels Stickstoffsorption durchgeführt.

Rasterelektronenmikroskopie

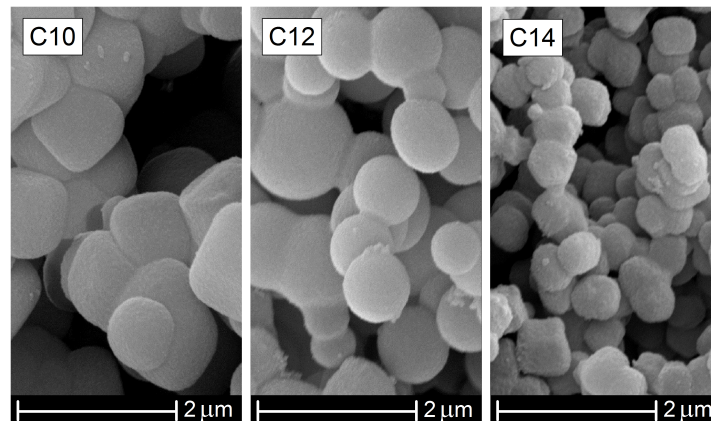


Abb. 20: REM-Aufnahmen von drei unterschiedliche MCM-41-Materialien C10, C12 und C14. Die Vergrößerung lässt sich anhand des jeweils unterhalb der Aufnahme gezeigten Maßstabs mit $2\mu\text{m}$ erkennen.

REM-Bilder werden für drei der synthetisierten MCM-41-Materialien C10, C12 und C14 mit dem Rasterelektronenmikroskop *FEI/Philips XL30 FEG* mit einer Beschleunigungsspannung zwischen 5 kV und 30 kV aufgenommen. Zuvor werden die Partikel mittels eines *Quorum Q300T D* Sputters mit Gold beschichtet. Die so erhaltenen Aufnahmen sind in Abb. 20 gezeigt. Man erkennt, dass die Silikapartikel eine näherungsweise sphärische Form aufweisen. Die Partikeldurchmesser liegen für alle Materialien in der Größenordnung von einigen 100 nm und unterliegen dabei jeweils einer relativ schmalen Verteilung. Jedoch zeigen sich für die drei untersuchten Materialien deutliche Unterschiede bezüglich der Abmessungen einzelner Partikel, welche im Fall von C10 mit $\approx 1\mu\text{m}$ am größten und bei C14 mit $\approx 400\text{ nm}$ am kleinsten sind. Bei C12 liegen diese mit etwa 700 nm zwischen denen der beiden anderen Materialien. Aufgrund der sphärische Geometrie liegt innerhalb jedes einzelnen Partikels eine zusätzliche Verteilung der Porenlänge vor. Mögliche Unterbrechungen der Kanäle lassen sich anhand der REM-Aufnahmen im Rahmen der Vergrößerbarkeit nicht erkennen.

Stickstoffsorptionsanalyse

Die Charakterisierung der Porendurchmesser und der spezifischen Porenvolumina erfolgt mit der Analyse der Stickstoffsorption bei $T = 77\text{ K}$ mit Verwendung eines *Thermo Fisher Scientific Surfer* Porosimeters. Die Isothermen werden mit der Software *Surfer Advanced Data Processing* ausgewertet. Vor der Messung werden die Proben über zwei Tage bei $T = 323\text{ K}$ unter Vakuum getrocknet. Hierbei wird mittels einer Turbomolekularpumpe ein Druck von $< 10^{-5}\text{ mbar}$ realisiert. Messungen finden sowohl an den neu synthetisierten MCM-41-Materialien als auch an den gekauften Silikamaterialien statt, auch wenn für Zweitere entsprechende Angaben von den Herstellern vorliegen. Da MCM-41 eine gewisse hydrothermale Instabilität aufweist [108], wird eine wiederholte Messung an dem früher synthetisierten MCM-41-Material C14* durchgeführt, um für weitere Studien sicherzustellen, dass sich die poröse Struktur seit der Synthe-

se nicht durch Hydrolyse von SiO_2 verändert hat. Außerdem ist die zuvor verwendete *Horvath-Kawazoe*-Methode spezialisiert auf mikroporöse, schlitzförmige Poren und eigentlich für MCM-41 ungeeignet [90]. Mit dem mittels dieser Methode auf $d = 2,5 \text{ nm}$ bestimmten Wert [181, 124], ist deshalb keine direkte Vergleichbarkeit mit den Porendurchmessern der anderen Silikamaterialien sichergestellt. Wenn Resultate aus porengrößenabhängigen Studien an mesoporösen Silikamaterialien miteinander in einen Kontext gestellt werden, kann es kritisch sein, nur die jeweils angegebenen Werte der Porendurchmesser zu berücksichtigen. Ergebnisse aus unabhängigen Studien der Porengröße lassen sich häufig nicht direkt miteinander vergleichen, wenn Sorptionsisothermen auf unterschiedliche Weise ausgewertet wurden. Ein objektiver, qualitativer Vergleich der Porengröße ist grundsätzlich anhand der Isothermen möglich, da diese nicht von einem speziellen Modell abhängig sind.

Grundsätzlich stehen für eine quantitative Analyse unterschiedliche Ansätze zur Wahl. Eine sehr frühe Methode, welche nach wie vor zum Teil verwendet wird, stellt die *Barrett-Joyner-Halenda* (BJH)-Analyse dar. Diese eignet sich für Untersuchungen an Silikamaterialien mit relativ großen Porendurchmessern, wie etwa im Fall von SBA-15, wobei insbesondere für kleine Poren damit die Porendurchmesser immer etwas unterschätzt werden [9, 121]. Im Fall ganz kleiner MCM-41-Poren ist diese Methode jedoch sehr unpräzise oder aber gar nicht mehr anwendbar. Die nichtlokale Dichtefunktionaltheorie (NLDFT) stellt wohl die geeignetste Methode zur Bestimmung der Porengrößenverteilung $P(d)$ für MCM-41 dar und wurde von der Internationalen Organisation für Normung ISO als die Standardmethode zur Porengrößenbestimmung für MCM-41 empfohlen [174, 121, 94].

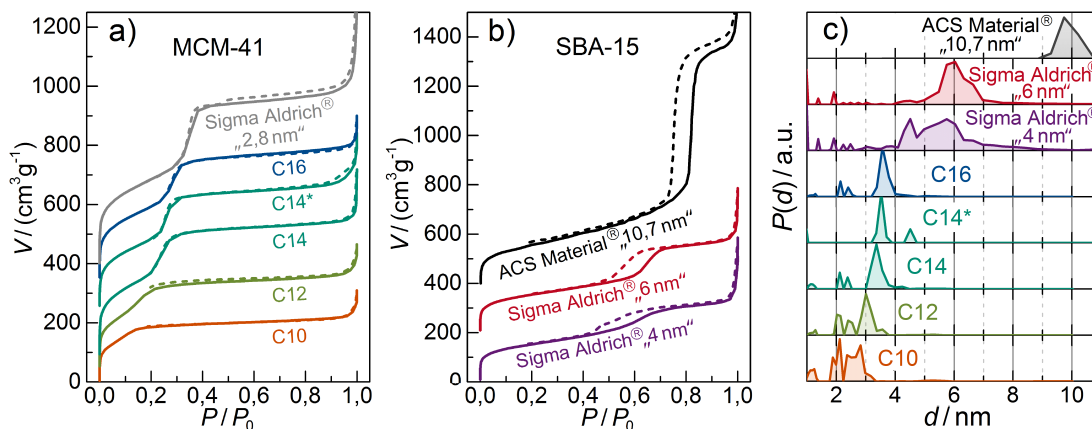


Abb. 21: N_2 -Adsorptions- (durchgezogene Linien) und Desorptionisothermen (gestrichelte Linien) bei $T = 77 \text{ K}$ für MCM-41 und für SBA-15 [a) und b)]. Gezeigt sind Isothermen für MCM-41 C10 bis C16 aus der aktuellen Synthese und solche für C14* aus der früheren Synthese sowie für 4 weitere Silikamaterialien, welche mit den jeweiligen Herstellern und den von diesen angegebenen Porendurchmessern bezeichnet sind. Zur besseren Übersicht sind die Kurven vertikal verschoben dargestellt. In c) sind Porengrößenverteilungen $P(d)$ aus der NLDFT-Analyse aufgetragen.

Die N_2 -Adsorptions- und Desorptionsisothermen aller verwendeten MCM-41-Materialien sind in Abb. 21 a) gezeigt. Die Kurven verschieben sich systematisch zu niedrigeren relativen Drücken P/P_0 , wenn die Länge der Alkylkette des Templates von C16 bis C10 reduziert wird, was die stetige Verringerung des Porendurchmessers erkennen lässt. Dabei ähneln die Isothermen für C14* denen für C14 und C16. MCM-41 von *Sigma-Aldrich*[®] weist von allen untersuchten MCM-41-Materialien die größten Poren auf. Isothermen für SBA-15 sind jeweils in Teilbild b) aufgetragen. Für alle SBA-15-Poren zeigt Adsorption und Desorption jeweils eine deutliche Hysterese, was typisch für größere Mesoporen ab $d \approx 4\text{ nm}$ ist [213]. Beim Vergleich der beiden SBA-15-Materialien von *Sigma-Aldrich*[®] erkennt man direkt anhand des steileren Anstiegs der Isothermen, dass im Fall der größeren Poren eine schmalere Porengrößenverteilung vorliegt. Es zeigt sich eindeutig, dass die Poren bei SBA-15 von *ACS Material*[®] am größten ausfallen.

Mittels NLDFT bestimmte Porengrößenverteilungen $P(d)$ sind in Abb. 21 c) dargestellt. Dabei lässt sich der eindeutige Trend erkennen, dass d systematisch zunimmt, wenn die Kohlenstoffanzahl des Templates bei der Synthese erhöht wird. Beim Vergleich der beiden C14-Poren zeigt sich für C14* eine etwas schmalere Porengrößenverteilung mit einem vergleichbaren, tendentiell aber etwas größeren mittleren Porendurchmesser. Für die beiden von *Sigma-Aldrich*[®] mit $d = 4\text{ nm}$ und 6 nm angegebenen SBA-15-Materialien ergeben sich aus der NLDFT-Analyse ähnliche mittlere Porendurchmesser. Das mit 4 nm angegebene SBA-15-Material weist von allen untersuchten Proben die breiteste Porengrößenverteilungen auf. Für die beiden Materialien mit den größten Poren zeigen die mittleren Porengrößen eine recht gute Übereinstimmung mit den von den Herstellern angegebenen Werten.

In Tab. 1 sind Ergebnisse aus der Analyse der Sorptionsisothermen zusammengestellt. Für die unterschiedlichen Silikamaterialien sind jeweils mittlere Porendurchmesser aus den mittels NLDFT bestimmten Verteilungen angegeben. Außer für C10 und C12 sind vergleichend Werte für d aus der BJH-Methode aufgeführt. Da sich die Resultate aus den beiden Analysemethoden grundsätzlich etwas unterscheiden und nicht ausgeschlossen werden kann, dass die NLDFT die Porendurchmesser möglicherweise doch etwas überschätzt, können die absoluten Skalen nicht zweifelsfrei garantiert werden. Aus diesem Grund fließen in die Festlegung der Porendurchmesser generelle Trends aus beiden Methoden ein. Entsprechende Werte, welche im folgenden zur Charakterisierung der Silikaporen angegeben werden, sind ebenfalls in Tab. 1 aufgeführt. Der für MCM-41 von *Sigma-Aldrich*[®] mit $2,8\text{ nm}$ angegebene Porendurchmesser lässt sich zwar mit der BJH-Methode näherungsweise reproduzieren, liegt aber deutlich unter dem Wert, welcher aus der NLDFT folgt. Im Vergleich zu den anderen Silikaporen reiht sich dieses MCM-41 mit $d = 3,5\text{ nm}$ ein. Der Vergleich der spezifischen Volumina, Porendurchmesser sowie der spezifischen Oberfläche aus der alten²⁶ mit denen aus der neuen Messung an C14* lässt keine Veränderung der Porenstruktur erkennen, weshalb dieses Material für weitere Studien der Molekulardynamik verwendet wird. Die Porenvolumina werden gemäß der *Gurvich-Regel* anhand des adsorbierten Volumens bei

²⁶ Da die früheren, porosimetrischen Analysen ebenfalls von dem Arbeitskreis Buntkowsky durchgeführt wurden, sind die Messdaten noch einsehbar.

relativen Drücken $P/P_0 = 0,95$ bestimmt und sind ebenfalls in Tab. 1 enthalten [214]. Übereinstimmend mit früheren Studien zeigt sich, dass sich von C16 nach C10 der Porendurchmesser systematisch verringert [153, 110, 98, 48]. Alle Silikamaterialien bilden so gemeinsam eine solide Basis für porengrößenabhängige Studien der Molekulardynamik.

Tabelle 1: Porendurchmesser d und spezifische Porenvolumina V_P/m_{SiO_2} aller verwendeten Silikamaterialien. MCM-41 aus der neu durchgeführten Synthese ist durch die Kohlenstoffanzahl des verwendeten Templats bezeichnet. Der Stern bedeutet, dass das Material aus der früheren Synthese stammt. Kennzeichnend für den jeweiligen Hersteller ist für gekaufte Materialien entweder (SA) für *Sigma-Aldrich*[®] oder (ACS) für *ACS Material*[®] zur Materialbezeichnung hinzugefügt. Jeweils angegeben sind sowohl Porendurchmesser, welche sich aus der BJH- als auch solche, welche sich aus der NLDFT-Analyse ergeben. Außerdem sind in der dritten Spalte solche Werte aufgeführt, die einem Kompromiss der Ergebnisse beider Methoden darstellen und im weiteren Verlauf zur Charakterisierung der Porendurchmesser angegeben werden.

Silikamaterial	BJH & NLDFT d/nm	BJH d/nm	NLDFT d/nm	Gurvich-Regel $V_P/m_{\text{SiO}_2}/(\text{cm}^3\text{g}^{-1})$
MCM-41 C10	2,1	—	2,4	0,34
MCM-41 C12	2,4	—	2,8	0,49
MCM-41 C14	2,8	2,7	3,3	0,70
MCM-41 C14*	2,8	2,3	3,5	0,68
MCM-41 C16	3,3	2,9	3,6	0,69
MCM-41 (SA)	3,5	2,9	4,1	0,90
SBA-15 (SA)	5,0	4,2	5,4	0,51
SBA-15 (SA)	5,5	4,7	6,1	0,58
SBA-15 (ACS)	9,4	8,6	9,9	1,50

6.1.2 Probenpräparation

Die Proben für die NMR-Studien der Wasserdynamik in Silikaporen werden folgendermaßen präpariert. Im ersten Schritt wird die gewünschte Menge des Silikamaterials in zuvor gewogene 5 mm Standard NMR-Röhrchen eingefüllt. Das Pulver wird anschließend mit mäßigem Druck mit Hilfe eines Glasstabes etwas verdichtet. Möglichst direkt oberhalb des eingefüllten Silikapulvers wird das Glasröhrchen mit Hilfe eines Wasserstoffbrenners verjüngt, sodass sich anschließend noch Flüssigkeit einfüllen lässt, aber dadurch das spätere Versiegeln deutlich erleichtert wird. Im nachfolgenden Schritt wird das Silikamaterial innerhalb des verjüngten NMR-Röhrchens für einen Tag unter Hochvakuum ($< 10^{-5}$ mbar) mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe getrocknet. Solch niedrige Drücke sind notwendig, um das gesamte Wasser aus den Poren zu desorbieren [24]. Nachdem die Masse durch Wiegen des Röhrchens mit dem getrockneten Silikamaterial bestimmt ist, lässt sich mit dem mittels Porosimetrie bestimmten spezifischen Porenvolumen die entsprechende Menge an Flüssigkeit für den gewünschten Füllgrad berechnen und durch die Verjüngung einfüllen. Im direkten Anschluss wird

das NMR-Röhrchen durch Abschmelzen an der Verjüngung versiegelt. Damit dabei nicht durch zu starkes Erhitzen des Probenmaterials ein gewisser Teil des Wassers wieder entweicht, wird das Probenröhrchen im kritischen Bereich beim Abschmelzen von außen mit einem nassen Papiertuch gekühlt. Zwischen der Präparation und den Experimenten wird einige Tage gewartet, um zu gewären, dass vor Beginn der Messungen die Poren vollständig mit Wasser gefüllt sind.

Für die Präparation der DS-Proben mit Wasser in Silikaporen wird zuerst in einem separaten verschließbaren Glasbehälter die gewünschte Wassermenge dem getrockneten Silikapulver hinzugegeben und nach einigen Tagen anschließend in die Probenzelle eingefüllt.

Um herauszufinden, welchen Einfluss ein Austausch von Wassermolekülen zwischen den Kanälen auf die NMR-Ergebnisse der Selbstdiffusionskoeffizienten sowie auf die der Reorientierungsdynamik hat, werden für einen entsprechenden Vergleich sowohl Proben mit und ohne überschüssigem Wasser außerhalb der Silikapartikel, präpariert. Die sich unterhalb des Gefrierpunktes von *Bulk*-Wasser bildende externe Eismatrix, sorgt so für einen Verschluss der Porenenden. Diese Methode wurde ebenfalls in einer früheren PFG-NMR-Studie der Selbstdiffusion von H_2O in MCM-41 angewendet, um zu verhindern, dass Wassermoleküle welche die Porenausgänge verlassen können, zur gemessenen Diffusion beitragen können [203].

Für die Präparation der NMR-Proben mit offenen Porenenden, wird dem trockenem Pulver mit der Pipette ein geeignetes Volumen an Flüssigkeit hinzugefügt. Dabei sollen die Poren gerade vollständig mit Flüssigkeit gefüllt sein, ohne dass ein Überschuss als externe Flüssigkeit vorliegt. Das dafür notwendige Volumen errechnet sich aus der Masse des zuvor getrockneten Pulvers und dem spezifischen Porenvolumen, welches mittels Porosimetrie bestimmt wurde, siehe Tab. 1. Die NMR-Proben mit verschlossenen Porenenden werden mit Verwendung großer Mengen an überschüssigem Wasser präpariert. Dabei wird jeweil ein Wassergehalt von etwa 1000% bis 1500% verwendet.

Gemeinsam mit Silvina Cervený und Izaskun Combarro-Palacios vom *Institut für Materialphysik* der spanischen Universität *Universidad del País Vasco* werden an der *TU Darmstadt* NMR-Experimente an ϵ -PLL-Wasser-Lösungen durchgeführt. Die Lösungen wurden zuvor in deren Institut präpariert. Dabei wurden zum einen solche mit H_2O und zum anderen mit D_2O hergestellt. Die Wasseranteile sind jeweils mit denen der Probe aus Abb. 8 vergleichbar und der PH-Wert beträgt ebenfalls 10. Mit einem Gewichtsanteil des Wassers von 35% im Fall von D_2O und 33% in dem von H_2O liegen gleiche molare Mischungsverhältnisse vor. Detaillierte Beschreibungen des Präparationsvorgangs sind zu finden in [41, 40]. An der *TU Darmstadt* werden die Lösungen in 5 mm Standard NMR-Röhrchen eingefüllt und anschließend durch Abschmelzen versiegelt. Zur Kühlung des empfindlichen Probenmaterials werden die NMR-Röhrchen während des Abschmelzens in ein Bad mit flüssigem Stickstoff getaucht.

Für ^2H -NMR-Untersuchungen der Reorientierungsdynamik von Glycerin in MCM-41-Poren wird teildeutertes Glycerin $\text{C}_3\text{D}_5(\text{OH})_3$ von *Sigma-Aldrich*[®] verwendet. Die NMR-Röhrchen werden analog zum oben beschriebenen Fall von Wasser in Silika getrocknet. Nach dem Trocknen muss jedoch mit höchster Sorgfalt vorgegangen und nach Möglichkeit jeglicher Kontakt mit der feuchten Umgebungsluft vermieden werden, da zum einen Silikamaterialien sehr hygroskopisch sind und schon in kürzester Zeit bedeutende Mengen von Wasser aus der Luft adsorbieren und zum anderen, da sich bekanntermaßen die Dynamik von Glycerin schon durch geringe Spuren von Wasser merklich ändert [86, 168]. Aus diesem Grund wird vor dem Herausnehmen der Proben die Vakuumkammer mit Stickstoffgas geflutet. Umgeben von trockender Stickstoffatmosphäre werden die NMR-Röhrchen sofort mit einem konischen Gummistopfen verschlossen. Das notwendige Abwiegen erfolgt nun im evakuierten Zustand. Für den kurzen Moment des Einfüllens der zuvor mit der Pipette (*Eppendorf Multipette*[®] M4) aufgezogenen Menge an Glycerin, muss das NMR-Röhrchen geöffnet werden, bevor dieses wieder mit dem Stopfen verschlossen wird. Mit Hilfe einer Zentrifuge lässt sich Glycerin auch durch sehr kleine Verjüngungen in den Bereich des Silikamaterials bringen. Beim Abschmelzen wird das Probenröhrchen wie auch bei Wasser in Silikaporen mit einem nassen Papiertuch gekühlt. Alternativ werden ebenfalls NMR-Proben in einer Isolatorbox, auch als Handschuhbox (engl.: *glove box*) bezeichnet, unter trockener Argonatmosphäre präpariert, welche vom *Arbeitskreis Buntkowsky* in deren Institut vor Ort zur Verfügung gestellt wird. Dabei wird die Vakuumkammer in der das Silikapulver getrocknet wird anschließend im verschlossenen Zustand in die Isolatorbox eingeschleust und direkt innerhalb dieser geöffnet. Die NMR-Röhrchen werden nach dem Befüllen mit Glycerin mit den konischen Stopfen verschlossen und nicht abgeschmolzen. Eine Präparation der DS-Proben mit Ausschluss von Wasser ist ohne Verwendung einer solchen Isolatorbox nicht zu realisieren, da die einzelnen Präparationsschritte in denen die Silikamaterialien ungeschützt der Umgebungsluft ausgesetzt sind, dafür zu lange andauern. Messergebnisse an zuvor ohne schützende Argonatmosphäre präparierten Proben ließen deutlich erkennen, dass während der Präparation bedeutende Mengen an Wasser aufgenommen wurden. Alle Proben werden mit einem Füllgrad zwischen 90% und 100% befüllt. Für eine homogene Verteilung der Flüssigkeit mit möglichst vollständiger Aufnahme in das Poreninnere werden die Proben vor Beginn der Messungen mindestens 4 Tage gelagert.

6.2 Messaufbauten

Die ^2H -NMR-Experimente zum Studium der Reorientierungsdynamik werden an zwei äquivalenten Eigenbauspektrometern mit $B_0 = 7,1\text{ T}$ durchgeführt. Speziell finden Messungen im homogenen Feld bei den beiden ^2H -Larmor-Frequenzen $\nu_0 = 46,1\text{ MHz}$ und $46,7\text{ MHz}$ statt. Je nach verwendeten Probenkopf, liegt die spektrale Auflösung zwischen etwa $\Delta\nu = 300\text{ Hz}$ und 500 Hz . Die Totzeit nach den Hochfrequenzpulsen beträgt jeweils etwa $14\text{ }\mu\text{s}$. Abhängig vom verwendeten Probenkopf und von der Temperatur variiert die 90° -Pulsdauer im Bereich zwischen $1,5\text{ }\mu\text{s}$ und $2,5\text{ }\mu\text{s}$. Dabei stehen für die Messungen grundsätzlich zwei ähnlich konstruierte Probenköpfe zur Verfügung, welche jeweils gleichermaßen an beiden Spektrometern einsetzbar sind und sich im

Wesentlichen durch die B_1 -Spulen²⁷ unterscheiden, speziell durch deren Länge, Anzahl und Dichte der Windungen.

Für die ^1H und ^2H -NMR-SFG-Diffusometrie werden zwei vergleichbare Spektrometer verwendet, welche sich jeweils durch speziell konstruierte NMR-Magnete auszeichnen. Durch die Verwendung von zwei supraleitenden Feldspulen in *Anti-Helmholtz-Anordnung* lassen sich sehr hohe statische Feldgradienten $g(z)$ bis nahezu 200 T/m erreichen [36]. In Abb. 22 a) ist die Flussdichte $B_0(z)$ entlang der z -Richtung für einen dieser Magneten und in b) der Gradient $g(z)$ in Abhängigkeit von $B_0(z)$ gezeigt. Die Feldgeometrie des anderen Magneten ist dabei im Wesentlichen äquivalent, unterscheidet sich jedoch durch eine etwas niedrigere maximale Feldstärke und einen schwächeren maximalen Gradienten²⁸. Man erkennt, dass die Resonanzbedingung $\nu_0 = \nu_p$ für eine gewählte Einstrahlfrequenz ν_p an genau 4 Positionen erfüllt ist, was beispielhaft anhand der Kreuze in Abb. 22 b) verdeutlicht ist. Dabei liegt jeweils an zwei Positionen ein höherer und an den anderen beiden ein niedrigerer Wert von g vor. Die gewünschte Position der Probe innerhalb des B_0 -Feldes kann in beiden Aufbauten jeweils mit Hilfe eines digital angesteuerten Schrittmotors angefahren werden.

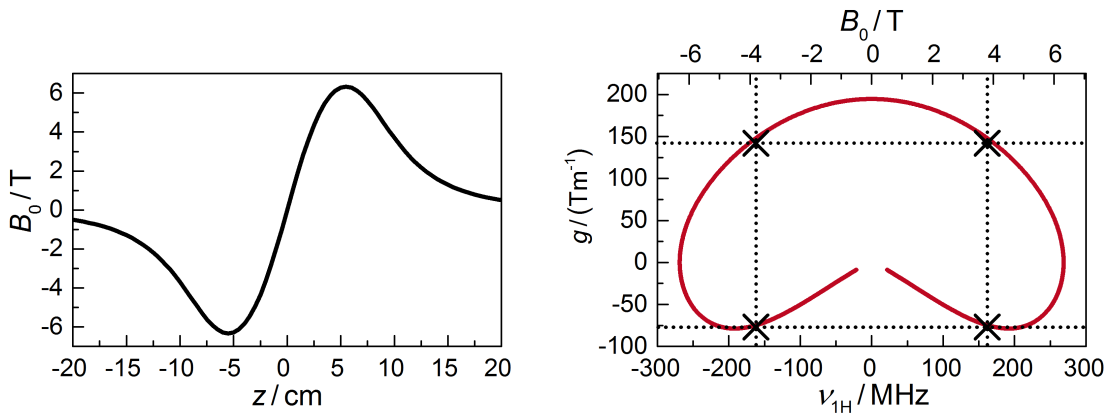


Abb. 22: Feldprofil bei Feldspulen in *Anti-Helmholtz-Anordnung*. In a) ist die Feldstärke B_0 in Abhängigkeit der Position z aufgetragen. Ein bestimmter Betrag der Feldstärke $|B|$ liegt an jeweils 4 Positionen vor. In b) ist der Feldgradient g über die *Larmor-Frequenz* von Protonen $\nu_{1\text{H}}$ aufgetragen. Die obere Abszisse gibt B_0 an. Kreuze markieren g bei $\nu_{1\text{H}} = 162\text{ MHz}$ aus Diffusionsmessungen an H_2O .

Bei allen verwendeten NMR-Spektrometern kommen Flüssig-Stickstoff-Kryostaten zum Einsatz, welche jeweils die Temperatur mit einer höheren Genauigkeit als $\pm 1\text{ K}$ und Stabilität als $\pm 0,5\text{ K}$ regeln. Die Steuerung der Hochfrequenzpulse und die Verarbeitung der Ergebnis der ADC-Karte werden jeweils von dem Programm *Darmstadt Magnetic Resonance Instrumentation Software* (DAMARIS) vorgenommen [61].

²⁷ Im Zeitraum dieser Dissertation werden die B_1 -Spulen mehrmals erneuert bzw. modifiziert.

²⁸ Bei einem der beiden Magnete hat sich aus ungeklärter Ursache seit der Inbetriebnahme die maximale Feldstärke und damit einhergehend auch der maximale Gradient signifikant verringert, während das Feld des anderen Magneten näherungsweise konstant geblieben ist.

Für alle an der *TU Darmstadt* durchgeführten DS-Experimente wird ein *Alpha-N High Resolution Dielectric Analyzer* von *Novocontrol* verwendet. Die Temperaturgenauigkeit, welche mit dem verwendeten Flüssig-Stickstoff-Kryostaten erreicht wird, liegt bei $\pm 0,5$ K mit einer Temperaturstabilität besser als $\pm 0,2$ K. Die Probenzelle ist ein Eigenbau, bei dem sich die zu untersuchende Probe zwischen zwei planparallelen Flächen befindet und über einen O-Ring abgedichtet wird, wodurch verhindert wird, dass Feuchtigkeit aus der Umgebung in die Probe eindringen kann. Die Beschreibung des verwendeten *Designs* findet sich in [222]. In enger Zusammenarbeit mit Silvina Cervený und Izaskun Combarro-Palacios vom *Institut für Materialphysik* der spanischen Universität *Universidad del Pais Vasco* in San Sebastian werden zusätzlich DS-Experimente an zwei unterschiedlichen Spektrometern der genannten Universität durchgeführt, welche von Izaskun Combarro-Palacios übernommen werden. Eine detaillierte Beschreibung dieser beiden DS-Spektrometer findet man in [40]. Durch diese Kombination lässt sich der Frequenzbereich bis in den Gigahertzbereich erweitern.

6.3 Durchführungen

Für die ^2H -SGR-Messungen wird meist die *Saturation-Recovery*-Sequenz mit anschließender SE-Detektion mit einer Evolutionszeit von $t_e = 20 \mu\text{s}$ verwendet. Dabei werden zwischen 5 und 10 Sättigungspulse verwendet. Um sicherzugehen, dass eine Erwärmung der Proben infolge der eingestrahnten Pulse hoher Leistung vernachlässigbar ist, wird bei den *Saturation-Recovery*-Experimenten stets eine zusätzliche Dauer von 1 s bis 3 s zwischen jeder der aufeinanderfolgenden Akkumulation gewartet. Ebenfalls wird die SGR zum Teil mit Verwendung der *Inversion-Recovery*-Sequenz untersucht. Bei den Untersuchungen von D_2O mit überfüllten Poren werden zu den Experimenten mit der *Saturation-Recovery*-Sequenz und SE-Detektion zusätzlich *Inversion-Recovery*-Messungen mit anschließender FID-Detektion durchgeführt. Überlagerte Signalbeiträge von externem Eis werden effektiv unterdrückt („gefiltert“), indem das Zeitsignal in Intervallen $> 0,8$ s ausgewertet wird, in dem aufgrund der (nicht herausgemittelten) Quadrupolfrequenzen der Beitrag von Eis bereits abgefallen ist. Durch eine Integration über mehrere Perioden des oszillierenden Zeitsignals mitteln sich die residuellen Eisbeiträge heraus. Die Relaxationsdauer wird mit $t_r = 5T_{1,l} \ll T_{1,h}$ so gewählt, dass sich für die flüssige Wasserphase nicht aber für die des externen Eises eine vollständige Magnetisierung aufgebaut hat. Dabei steht $T_{1,l}$ für die SGR-Zeitkonstante des flüssigen Wasseranteils und $T_{1,h}$ für die der externen Eismatrix, welche als hexagonales *Bulk*-Eis angenommen werden kann. Eine Wiederholungsdauer von 0,5 s bis 1 s sorgt auch bei diesen Experimenten für eine ausreichende Abfuhr der Wärmeenergie.

Bei den ^1H - und ^2H -STE-Experimenten geht teilweise eine *Saturation-Recovery*-Sequenz der STE-Sequenz voraus. Mit der Wahl einer geeigneten Relaxationsdauer t_r zwischen der Sättigung und der Detektion lassen sich so unerwünschte Magnetisierungsbeiträge unterdrücken. Bei der SFG-Diffusometrie werden die großen Unterschiede in den SGR-Zeitkonstanten der internen und externen Wasserspezies ausgenutzt, um mit der Wahl von $t_r \ll T_{1,h}$ Beiträge der Eismatrix zwischen den Silikapartikeln zu eliminieren. Bei den SFG-STE-Experimenten sorgt ein geeigneter Phasenzyklus dafür,

dass weitere Echos sowie überlagerte FID-Beiträgen, welche durch Pulsimperfectionen entstehen, eliminiert werden. Ebenfalls werden im Fall der ^2H -STE-Experimente zur Untersuchung der Reorientierungsdynamik unerwünschte Ein- und Doppelquantenkoherenzen durch geeignete Phasenzyklen aufgehoben. Hierfür wird die Vier-Puls-Folge, vgl. Kap. 5.3.5, mit $t_s = 20\ \mu\text{s}$ verwendet. In den Phasenzyklen aller NMR-Messungen integriert ist stets die *zyklisch geordnete Phasenfolge* (engl.: *cyclically ordered phase sequence* CYCLOPS), welche eine ungleiche Verstärkung von Real- und Imaginärkanal, eine von 90° abweichende Phasenverschiebung zwischen beiden Kanälen sowie DC-Offsets ausgleicht [91].

Die Selbstdiffusion von Wasser in Silikaporen wird mittels STE-Experimenten studiert. Begleitend werden häufig ebenfalls HE- sowie *Saturation-Recovery*-Messungen durchgeführt. Da im SFG die *Larmor-Frequenz* $\nu_0 = \gamma (B_0 + gz) / (2\pi)$ direkt mit dem Ort in Zusammenhang steht, werden die Kernspins beim Einstrahlen der Hochfrequenzpulse nur in einer geometrisch begrenzten Schicht innerhalb der Probe angeregt, deren Dicke deutlich kleiner als der Querschnitt des Probenröhrchens ist und welche durch die spektrale Bandbreite $\Delta\nu \propto t_p^{-1}$ entsprechend der reziproken Pulsdauer festgelegt ist, vgl. Kap. 5.3.2. Um dennoch ein hinreichend hohes Signal-Rausch-Verhältnis zu erzielen, werden Pulse mit einer möglichst hohen Feldstärke eingestrahlt. Die verwendete 90° -Pulsdauer ist bei SFG-Experimenten an ^2H -Kernen $2,5\ \mu\text{s}$ und bei solchen an ^1H -Kernen kürzer als $1\ \mu\text{s}$. Die Totzeit beträgt im Fall von ^1H weniger als $10\ \mu\text{s}$ und in dem von ^2H weniger als $20\ \mu\text{s}$. Wenn das Signal nicht sehr hoch aber die Diffusion ausreichend schnell ist, kann die Verwendung von niedrigeren Gradienten für die Messung vorteilhaft sein, da sich die Signalintensität linear mit dem Gradienten verringert $S \propto g^{-1}$. Ebenfalls geht die Feldstärke B_0 quadratisch in die Signalstärke ein. Aufgrund unterschiedlicher Vor- und Nachteile lassen sich die optimalen Bedingungen nicht universell festlegen. Die ^1H -SFG-Experimente werden aus diesem Grund mit unterschiedlichen *Larmor-Frequenzen* und Feldgradienten durchgeführt. Diffusionsmessungen an MCM-41 C10 mit $d = 2,1\ \text{nm}$ und an SBA-15 mit $d = 5,0\ \text{nm}$ und $5,5\ \text{nm}$ finden bei einer Einstrahlfrequenz von $\nu_0 = 162\ \text{MHz}$ mit $g = 141\ \text{T/m}$ statt. Untersuchungen an C14* mit $d = 2,8\ \text{nm}$ erfolgen mit $\nu_0 = 92\ \text{MHz}$ und $g = 57\ \text{T/m}$ im Bereich hoher Temperaturen bis $T = 225\ \text{K}$ und im Temperaturbereich darunter mit der gleichen *Larmor-Frequenz* aber mit $g = 134\ \text{T/m}$. Dabei wird sichergestellt, dass die Ergebnisse unabhängig vom Gradienten reproduzierbar sind. Im Fall von C12 mit $d = 2,4\ \text{nm}$ wird $\nu_0 = 92\ \text{MHz}$ und $g = 176\ \text{T/m}$ gewählt. Für die ^2H -SFG-Experimente an C14* wird $\omega_0 = 2\pi \cdot 25\ \text{MHz}$ und $g = 146\ \text{T/m}$ verwendet.

Um unkontrollierte Kristallisation während der Experimente zu verhindern, werden Messungen in der Regel bei tiefen Temperaturen beginnend mit anschließender Temperaturerhöhung durchgeführt, wenn in bestimmten Temperaturbereichen partielle Phasenübergänge zu erwarten sind.

7 Ergebnisse

7.1 Phasenverhalten von Wasser in Silikaporen

Um das Phasenverhalten von Wasser innerhalb der Silikaporen zu untersuchen, werden DSC-Untersuchungen mit der Verwendung eines *Netzsch DSC 214 Polyma*-Kalorimeters durchgeführt. Dabei werden alle Silikamaterialien einbezogen, die für anschließende Studien der Wasserdynamik verwendeten werden, ausgenommen SBA-15 mit $d = 9,4 \text{ nm}$, da hierfür erwartet wird, dass das Kristallisationsverhalten dem im *Bulk* sehr ähnlich ist und MCM-41 C14*, da für dieses Material die Schmelz- und Gefrieretemperatur schon aus einer früheren DSC-Studie bekannt sind [181, 124]. Die Messungen²⁹ finden an H_2O statt. Da für Wasser in MCM-41 und SBA-15 bekannt ist, dass die Schmelz- und Kristallisationstemperaturen im Fall von D_2O jeweils um etwa 4 K zu höheren Temperaturen verschoben sind, sind wiederholte Untersuchungen mit der Verwendung von schwerem Wasser nicht unbedingt notwendig [98]. Für die DSC-Messungen wird jeweils etwa $10 \mu\text{L}$ an H_2O zu 4 mg bis 5 mg getrocknetem Silikamaterial hinzugegeben. Nach einer eintägigen Inkubationszeit, welche die vollständige Adsorption des Wassers in den Poren sicherstellt, werden die Proben in die Tiegel gefüllt und diese verkapselt. Anschließend werden diese mittels flüssigem Stickstoff mit einer Rate von 5 K/min von $T = 298 \text{ K}$ nach 133 K heruntergekühlt. Nach einer Verweildauer von 5 min bei $T = 133 \text{ K}$ werden die Proben ebenfalls mit einer Rate von 5 K/min bis $T = 298 \text{ K}$ aufgeheizt.

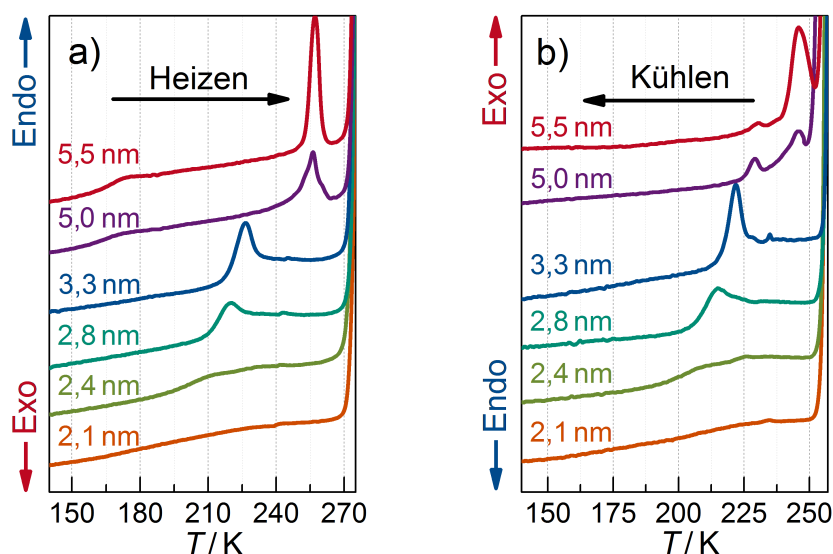


Abb. 23: Kristallisations- und Schmelzverhalten von H_2O in MCM-41 und SBA-15 mit unterschiedlichen Porendurchmessern von $d = 2,1 \text{ nm}$ bis $5,5 \text{ nm}$. In Teilbild a) sind DSC-Thermogramme aufgetragen, die während des Aufheizens und in b) solche die während des Herunterkühlens aufgenommen wurden.

²⁹ Die Durchführung der Messungen übernimmt Martin Brodrecht aus dem Arbeitskreis Buntkowsky.

Die DSC-Thermogramme sind in Abb. 23 gezeigt. Die Gefrier- und Schmelztemperaturen von H_2O in MCM-41 sind verglichen zu denen für *Bulk*-Wasser deutlich herabgesetzt. Mit abnehmendem Porendurchmesser d verschieben sich die jeweiligen Peaks für internes Eis zu niedrigeren Temperaturen. Zudem verringert sich dabei systematisch die Höhe dieser Peaks. Für alle größeren Poren bis einschließlich C14 mit $d = 2,8 \text{ nm}$ erkennt man ausgeprägte Gefrier- und Schmelz-Peaks, während solche Signaturen für C12 mit $d = 2,4 \text{ nm}$ nur noch sehr schwach und für C10 mit $d = 2,1 \text{ nm}$ überhaupt nicht mehr erkennbar sind. Bei tieferen Temperaturen zeigen sich weder Anzeichen für weitere Phasenübergänge noch für Glasübergänge. Es wird nicht ausgeschlossen, dass auch im Fall von C10 Kristallite gebildet werden, worauf die Methode der DSC jedoch aufgrund des geringen Anteils oder aber aufgrund der stark gestörten Kristallstruktur möglicherweise nicht ausreichend sensitiv sein könnte. Im Fall der beiden SBA-15-Proben erkennt man jeweils einen deutlichen Schmelz-Peak bei ähnlichen Temperaturen in der Nähe von $T = 255 \text{ K}$. Dagegen zeigt sich beim Herunterkühlen für beide Proben ein stufenweises Gefrieren, welches sich durch zwei mehr oder weniger getrennte Peaks äußert. Im Fall der schärfer definierten $5,5 \text{ nm}$ -Poren dominiert der Peak bei höherer Temperatur deutlich, hingegen sind im Fall von $d = 5,0 \text{ nm}$ beide Peaks ca. gleichermaßen ausgeprägt. Die Thermogramme insbesondere für die beiden SBA-15-Proben verdeutlichen den Stellenwert des für die temperaturabhängigen Studien der Wasserdynamik verwendeten Temperaturprotokolls. Um unkontrolliert eintretende Kristallisation zu vermeiden, werden solche Studien in der Regel bei tiefen Temperaturen beginnend mit anschließender Aufheizung durchgeführt. Im Temperaturbereich in der Nähe von $T = 220 \text{ K}$, welcher hinsichtlich der Frage nach dem FST von entscheidender Bedeutung ist, gehen für die SBA-15-Proben keine Anzeichen eines weiteren Schmelz- oder Gefrierereignisses hervor. Beim Aufheizen auf $T \approx 170 \text{ K}$ zeigt sich in den jeweiligen Wärmeaufzeichnungen für SBA-15 eine weitere Auffälligkeit, welche im Grunde einer Glasstufe ähnelt. Beim Herunterkühlen erkennt man hingegen keine klaren Anzeichen für ein solches Ereignis. Es bleibt zunächst unklar, ob es sich dabei tatsächlich um einen Glasübergang handeln könnte, welcher dann jedoch nicht unbedingt einen solchen für den flüssigen Wasseranteil darstellen müsste.

In Tab. 2 sind für alle untersuchten Silikamaterialien sowohl anhand der Peak- als auch anhand der Onset-Temperaturen bestimmte Kristallisations- und Schmelztemperaturen T_k und T_m aufgeführt. Die Ergebnisse sind konsistent mit denen früherer DSC-Studien an H_2O in mesoporösen Silikamaterialien, in denen die porengrößenabhängige Herabsetzung der Schmelztemperatur T_m in MCM-41- und SBA-15-Materialien mit einer modifizierten *Gibbs-Thomson-Gleichung* beschrieben werden konnte, welche die Existenz einer nicht gefrierenden Grenzschicht an der Silikawand berücksichtigt, vgl. Gl. (25) in Kap. 2, [110, 98]. Die Abwesenheit von Gefrier- und Schmelz-Peaks in den DSC-Thermogrammen für C10, spricht zwar dafür, dass Kristallisation in Poren mit Durchmessern $d \leq 2,1 \text{ nm}$ weitgehend unterdrückt ist. Jedoch wurde in einer früheren Studie auch für solch kleine Poren von kalorimetrischen Signalen berichtet, in der jedoch möglicherweise der dabei angegebene mittels BJH bestimmte Wert des Porendurchmessers etwas zu gering sein könnte [161].

Tabelle 2: Kristallisations- und Schmelztemperaturen T_k und T_m für H_2O in MCM-41 und SBA-15 mit Porendurchmessern $d = 2,1$ nm bis $5,5$ nm, bestimmt anhand von DSC. Aufgeführt sind jeweils Peak- und Onset-Temperaturen.

Probe	Porendurchmesser d /nm	Kristallisationstemp. T_k /K		Schmelztemp. T_m /K	
		Peak	Onset	Peak	Onset
C10	2,1	/	/	/	/
C12	2,4	209	219	210	199
C14	2,8	215	230	219	210
C16	3,3	222	230	226	216
SBA-15	5,0	230 & 246	232 & 250	256	243
SBA-15	5,5	229 & 246	233 & 252	257	250

7.2 Reorientierungsdynamik von Wasser in Silikaporen

7.2.1 2H -SGR für Wasser in Silikaporen

Die lokale Reorientierungsdynamik von D_2O in Silikamatrizen im schwach unterkühlten Temperaturbereich wird durch die Analyse der 2H -SGR studiert. Um Peak-Korrelationszeiten τ_p zu bestimmen, beschränkt sich die Auswertung auf den Temperaturbereich mit $T > 180$ K, in dem der Magnetisierungsaufbau $M(t_r)$ der flüssigen Komponente exponentiell ist ($\beta_{1,1} = 1$).

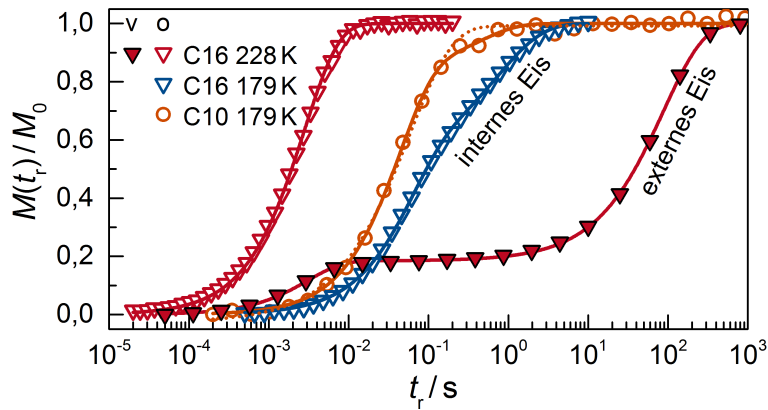


Abb. 24: Aufbau der normierten 2H -Magnetisierung $M(t_r)/M_0$ für D_2O in MCM-41, C10 und C16 mit Porendurchmessern von $d = 2,1$ nm und $3,3$ nm bei charakteristischen Temperaturen. Für C16 (Dreiecke) ist ein Vergleich für offene (offene Symbole) und für verschlossene Porenenden (ausgefüllte Symbole) gezeigt. In der Legende sind Ergebnisse für Proben mit verschlossenen Porenenden mit v und für solche mit offenen mit o gekennzeichnet. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen mit Gl. (71). Für C10 mit offenen Porenenden (Kreise) signalisiert die gepunktete Linie einen exponentiellen Aufbau, wie er erwartet würde, wenn ausschließlich die flüssige Phase vorläge.

An den Beispielen C10 und C16 mit $d = 2,1 \text{ nm}$ und $3,3 \text{ nm}$ werden in Abb. 24 unterschiedliche Fälle für $M(t_r)$ für Proben mit offenen und solchen mit verschlossenen Porenenden verdeutlicht. Wie am Beispiel C16 veranschaulicht, ist $M(t_r)$ bei hohen Temperaturen für alle d exponentiell bei niedrigen hingegen bimodal. Um Zeitkonstanten der ^2H -SGR zu erhalten, wird Gl. (71) an $M(t_r)$ angepasst. Es ist naheliegend, dass die Bimodalität durch die Koexistenz einer festen und einer flüssigen Wasserphase im Poreninneren begründet ist. Sinngemäß werden die entsprechenden Zeitkonstanten mit $T_{1,l}$ (l für liquid) bezüglich der schnell relaxierenden, flüssigen und mit $T_{1,s}$ (s für solid) für die langsam relaxierende, feste Phase bezeichnet. Ein bimodaler Magnetisierungsaufbau wurde bereits in früheren Studien der ^2H -SGR an D_2O in MCM-41 auf interne Kristallisation zurückgeführt [183, 182, 176, 124, 46]. In der vorliegenden Arbeit werden mittels begleitender DSC-Messungen ebenfalls die jeweiligen Schmelztemperaturen T_m für unterschiedliche d bestimmt, siehe Tab. 2. Für alle untersuchten d verschwindet die zweite Stufe der SGR bei T_m und $M(t_r)$ wird für $T > T_m$ exponentiell, wodurch der direkte Zusammenhang zwischen der Bimodalität und der Koexistenz beider Wasserphasen nachgewiesen ist. Obwohl für C10 mit $d = 2,1 \text{ nm}$ in der DSC kein Anzeichen für eine Kristallisation hervorgeht, wird ebenfalls ein geringer Beitrag mit langsamerer SGR beobachtet. Dieser Befund ist konsistent mit dem einer früheren Studie an solch kleinen Poren [182]. Bei den Proben mit verschlossenen Porenenden wird das NMR-Signal von der Magnetisierung der externen Eismatrix dominiert. Die entsprechenden Zeitkonstanten $T_{1,h}$ gleichen denen für hexagonales *Bulk*-Eis und unterscheiden sich so deutlich von den kürzeren $T_{1,s}$ der internen Eisphase.

Es wird nun zuerst untersucht, welchen Einfluss die externe Eismatrix auf $T_{1,l}$ hat. Abb. 25 a) zeigt am Beispiel C16 den Vergleich von $M(t_r)/M_0$ für eine Probe mit offenen und für eine mit verschlossenen Porenenden. Man erkennt, dass $M(t_r)/M_0$ bei der Probe mit offenen Porenenden keinen Beitrag durch internes Eis aufweist. Im Fall einer exponentiellen SGR des flüssigen Wassers, ist es möglich das Signal des externen Eises durch Auswertung des Zeitsignals in einem späten Intervall zu unterdrücken, vgl. Kap. 6.3. Die Analyse der SGR kann durch gemeinsame Anpassung einer „ungefilterten“ und einer „gefilterten“ Magnetisierungskurve erfolgen. Diese Methode ist grundsätzlich anwendbar im Temperaturbereich oberhalb des Linienformübergangs der flüssigen Komponente. Bei Untersuchungen an Proben mit verschlossenen Porenenden erweist sich diese Strategie als sehr nützlich, da $M(t_r)$ insbesondere in der Nähe des Linienformübergangs des flüssigen Anteils durch das Eissignal dominiert wird. Für den Fall verschlossener Porenenden sind in Abb. 25 a) zusätzlich Magnetisierungskurven gezeigt, bei denen auf diese Weise der Beitrag von externem Eis unterdrückt wird. Man erkennt, dass diese Kurven im Wesentlichen identisch mit solchen für offene Porenenden bei gleicher Temperatur sind. In Abb. 25 b) werden für C10 und C16 jeweils $T_{1,l}$ für Proben mit offenen und solchen mit verschlossenen Porenenden verglichen. Bei beiden Silikamaterialien ist kein Einfluss von externem Eis auf $T_{1,l}$ erkennbar. Für die untersuchten Systeme ist also ein Austausch von Wassermolekülen zwischen verschiedenen Phasen für die SGR vernachlässigbar. Deshalb wird im Folgenden bei Studien der Reorientierungsdynamik nicht weiter zwischen offenen und verschlossenen Porenenden unterschieden.

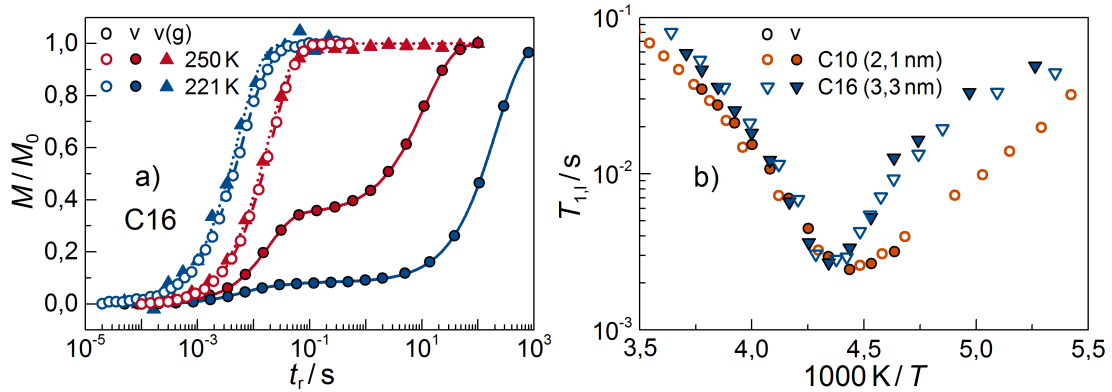


Abb. 25: ^2H -SGR flüssiger D_2O -Anteile in MCM-41. Teilbild a) zeigt einen Vergleich des Aufbaus der normierten ^2H -Magnetisierung $M(t_r)/M_0$ für offene (offene Kreise) und geschlossene Porenenden (ausgefüllte Kreise) am Beispiel C16 ($d = 3,3 \text{ nm}$) jeweils für zwei Temperaturen. Im Fall geschlossener Porenenden sind zusätzlich („gefilterte“) Aufbaukurven aufgetragen, bei denen Beiträge von externem Eis unterdrückt sind. Ergebnisse für Proben mit offenen Porenenden sind mit o, für solche mit verschlossenen mit v und für verschlossene mit „gefiltertem“ Signal mit v(g) gekennzeichnet. In b) sind temperaturabhängige Zeitkonstanten $T_{1,l}$ für C10 ($d = 2,1 \text{ nm}$) und C16 für offene (offene Symbole) und verschlossene Poren (ausgefüllte Symbole) dargestellt.

Hinsichtlich des untersuchten Temperaturbereichs wird nun grundsätzlich zwischen dem Ein-Phasen- und dem Zwei-Phasen-Regime differenziert. Dabei ist von großer Bedeutung, in welchem dieser beiden Bereiche die jeweiligen $T_{1,l}$ -Minima vorliegen, da der für die Bestimmung von Peak-Korrelationszeiten τ_p benötigte Parameter γ_1 der verwendeten CC-Spektraldichte $J_2^{(\text{CC})}(\omega)$, vgl. Gl. (13), anhand des $T_{1,l}$ -Wertes am jeweiligen Minimum festgelegt wird und anzunehmen ist, dass der Übergang zwischen beiden Regimen mit einer signifikanten Änderung der Form bzw. Breite von $J_2^{(\text{CC})}(\omega)$ einhergeht. Für die quantitative Auswertung von τ_p wird sich deshalb auf den entsprechenden Temperaturbereich beschränkt. In Abb. 26 sind Beispiele für drei unterschiedliche Fälle veranschaulicht. Hier sind statt der Zeitkonstanten $T_{1,l}$ und $T_{1,s}$ aus der Anpassung mit Gl. (71) die zeitlich gemittelten Konstanten³⁰ $\langle T_{1,l} \rangle$ und $\langle T_{1,s} \rangle$ aufgetragen. Bei kleinem d sind die Minima deutlich innerhalb des Ein-Phasen-Regimes vorzufinden. Bei 3,3 nm hingegen befindet sich das Minimum gerade im Bereich des Übergangs, sodass dieses nicht allein durch die Dynamik begründet werden kann. Man erkennt außerdem, dass sich für diese Probe $\langle T_{1,l} \rangle$ und $\langle T_{1,s} \rangle$ voneinander in der Nähe des $T_{1,l}$ -Minimums nur wenig unterscheiden. In diesem Bereich sind $\langle T_{1,l} \rangle$ und $\langle T_{1,s} \rangle$ möglicherweise durch einen Austausch zwischen beiden Wasserphasen beeinflusst. Bei SBA-15 mit größeren Porendurchmessern $d = 5,0 \text{ nm}$ und $5,5 \text{ nm}$ liegen die Minima innerhalb des Zwei-Phasen-Regimes deutlich unterhalb von T_m vor.

³⁰ Die Auftragung des zeitlichen Mittelwertes von T_1 , alternativ zur ebenfalls mittleren Größe $T_{1(K)}$ aus Gl. (71), ist ausschließlich durch die Vergleichbarkeit mit Ergebnissen früherer Studien begründet [133, 182]. Im Temperaturbereich mit schnellem Austausch ist die Bezeichnung inkonsistent bzw. falsch, da dann das harmonische Mittel $1/\langle T_1 \rangle^{-1}$ aufgetragen ist.

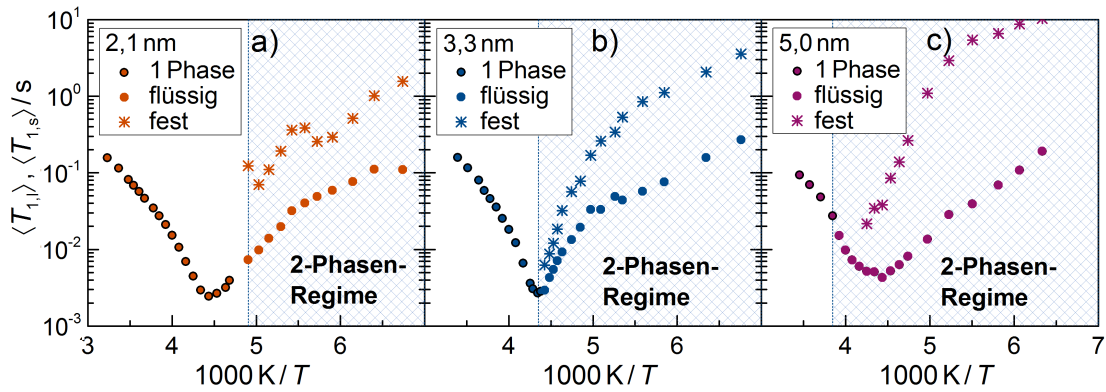


Abb. 26: Drei unterschiedliche Fälle für den Bereich, in dem das $T_{1,l}$ -Minimum vorliegt. Aufgetragen sind jeweils die zeitlich gemittelten Zeitkonstanten beider Wasserphasen $\langle T_{1,l} \rangle$ und $\langle T_{1,s} \rangle$. In a) ist am Beispiel von C10 mit $d = 2,1\text{ nm}$ der Fall gezeigt, für den das $T_{1,l}$ -Minimum im Ein-Phasen-Regime vorliegt. Während sich für C16 mit $d = 3,3\text{ nm}$ das Minimum gerade im Bereich des Übergangs zwischen beiden Regimen befindet, gezeigt in b), ist dieses bei SBA-15 mit $d = 5,0\text{ nm}$ deutlich im Zwei-Phasen-Regime vorzufinden, was in c) verdeutlicht ist. Das Zwei-Phasen-Regime ist jeweils durch den schraffierten Bereich gekennzeichnet. Es markiert den Temperaturbereich unterhalb der Schmelztemperaturen T_m , welche für $d = 3,3\text{ nm}$ und $5,0\text{ nm}$ aus den DSC-Messungen bekannt sind. Dabei werden die Maxima der H_2O -Schmelz-Peaks mit einer Verschiebung um 4 K aufgrund der bekannten Schmelzpunkterhöhung für D_2O verwendet [98]. Bei C10 ohne beobachtete Phasenübergänge in der DSC-Studie entsprechen die gekennzeichneten Bereiche solchen mit bimodaler oder exponentieller SGR.

In Abb. 27 a) werden $T_{1,l}$ für MCM-41 oder SBA-15 mit unterschiedlichen Porendurchmessern von $d = 2,1\text{ nm}$ bis $9,4\text{ nm}$ verglichen. Bei Temperaturen jeweils oberhalb der Schmelztemperaturen T_m , ist keine systematische Abhängigkeit der $T_{1,l}$ -Werte von d erkennbar. Verglichen mit *Bulk*- D_2O ist die SGR innerhalb der Silikaporen jedoch deutlich schneller. Bei SBA-15 mit $d = 5,0\text{ nm}$ und $5,5\text{ nm}$ wird für $T_{1,l}$ bei T_m eine sprunghafte Änderung der Temperaturabhängigkeit beobachtet. Das Zwei-Phasen-Regime unterscheidet sich bezüglich der SGR der flüssigen Phase also offensichtlich vom Ein-Phasen-Regime. Somit ergeben sich für $d = 5,0\text{ nm}$ und $5,5\text{ nm}$ unterhalb von T_m deutlich andere $T_{1,l}$ -Werte als im Fall der kleineren Porendurchmesser bei MCM-41.

Bei $T \approx 225\text{ K}$ werden jeweils $T_{1,l}$ -Minima für $d = 2,1\text{ nm}$ bis $5,5\text{ nm}$ gefunden. Das bedeutet, dass bei dieser Temperatur gleichermaßen für alle Proben eine gemeinsame Peak-Korrelationszeit mit $\tau_p = 0,6/\omega_0 \approx 2 \cdot 10^{-9}\text{ s}$ die Reorientierungsdynamik charakterisiert. Für alle MCM-41, insbesondere für C10 bis C14, sind außerdem die $T_{1,l}$ -Werte bei den jeweiligen Minima gleich. Für SBA-15 liegen diese allerdings darüber. Man erhält daraus $\gamma_1 = 0,70$ für MCM-41 mit $d = 2,1\text{ nm}$ bis $2,8\text{ nm}$ im Ein-Phasen-Regime und $\gamma_1 = 0,37$ für die beiden SBA-15-Proben mit $d = 5,0\text{ nm}$ und $5,5\text{ nm}$ im Zwei-Phasen-Regime. Da sich für C16 mit $d = 3,3\text{ nm}$ das $T_{1,l}$ -Minimum etwa bei T_m

befindet, werden anhand der $T_{1,l}$ -Werte für diese Probe keine Korrelationszeiten errechnet. Bei SBA-15 mit $d = 9,4$ nm ergibt sich ein sehr hoher Wert am (scheinbaren) $T_{1,l}$ -Minimum, woraus $\gamma_1 = 0,22$ resultieren würde. Die Auswertung der SGR unter Annahme einer derart breiten Verteilung von Korrelationszeiten $G^{(CC)}(\log \tau_2)$, führt zu einer unrealistisch steilen Temperaturabhängigkeit von τ_p . Eine quantitative Analyse der Reorientierungsdynamik anhand von $T_{1,l}$ ist deshalb für diese Probe nicht sinnvoll.

Für Temperaturen unterhalb der Minima unterscheiden sich die $T_{1,l}$ -Werte zum Teil deutlich. In diesem Bereich wird $T_{1,l}$ mit sinkender Temperatur stetig länger, wobei für die mittelgroßen Poren in C14 und C16 ein besonders steiler Anstieg im Temperaturbereich $T \approx 210$ K–220 K beobachtet wird. Man könnte annehmen, dass mit der Kristallisation im Poreninneren eine reduzierte Dynamik einhergeht, welche bei Temperaturen unterhalb der $T_{1,l}$ -Minima die SGR stark verlangsamen würde. Wie schon erwähnt wurde, limitiert T_m den Temperaturbereich in dem eine aussagekräftige Analyse der SGR möglich ist. Es ist zudem zu vermuten, dass insbesondere bei Temperaturen knapp unterhalb von T_m , eine teilweise Mittelung der Relaxationsraten durch den Austausch von Wassermolekülen zwischen beiden Phasen erfolgt, sodass gemessene $T_{1,l}$ -Werte von der kristallinen Phase beeinflusst sind. Bei ganz tiefen Temperaturen kommt es zu einer erneuten Änderung der SGR, die sich durch eine schwächere Temperaturabhängigkeit von $T_{1,l}$ auszeichnet. Eine plausible Annahme ist, dass bei solch tiefen Temperaturen die SGR nicht mehr sensitiv auf die α -Relaxation ist und ein schnellerer, rein lokaler Prozess, oder etwa ein möglicher Hochfrequenzflügel den entscheidenden Beitrag der spektralen Dichte bei der *Larmor-Frequenz* ausmacht und somit die SGR dominiert, vgl. Kap. 7.2.5 und Kap. 5.2. Bei etwa $T = 190$ K laufen die Zeitkonstanten $T_{1,l}$ aller Proben schließlich zusammen und lassen unterhalb dieser Temperatur keine Abhängigkeit von d mehr erkennen.

Im Folgenden wird nun auf die Beiträge von internem und externem Eis mit langsamerer SGR eingegangen. In Abb. 27 b) sind die zeitlich gemittelten Konstanten $\langle T_{1,s} \rangle$ und $\langle T_{1,h} \rangle$ für unterschiedliche d von 2,1 nm bis 9,4 nm präsentiert. Für alle MCM-41-Proben, also für $d \leq 3,3$ nm ergeben sich nahezu gleiche $\langle T_{1,s} \rangle$. Für größere Poren wird $\langle T_{1,s} \rangle$ mit größerem d systematisch länger. $\langle T_{1,s} \rangle$ ist dabei immer wesentlich kürzer als $\langle T_{1,h} \rangle$ für externes Eis. Selbst bei SBA-15 mit 9,4 nm liegen noch zwei Größenordnungen dazwischen. Dies ist zu erwarten, wenn die Kristallite im nanometergroßen Poreninneren eine stark gestörte Kristallstruktur aufweisen, sich externe Eiskristalle hingegen mit einer geordneten, *Bulk*-ähnlichen Struktur innerhalb der wesentlich größeren Zwischenräume ausbilden. Die $\langle T_{1,h} \rangle$ -Werte für externes Eis stimmen mit denen für hexagonales D_2O -*Bulk*-Eis überein [133]. Das bestätigt die Annahme einer geordneten, weitgehend ungestörten Kristallstruktur der externen Eismatrix in allen Proben. Naheliegender ist ebenfalls, dass mit einer höheren Unordnung im Kristallgitter die Heterogenität, insbesondere bei den kleinen Poren, zunimmt. Welchen Einfluss ein möglicher Austausch von Molekülen zwischen der flüssigen und der festen Phase im Poreninneren auf $\langle T_{1,s} \rangle$ hat, ist allerdings unklar.

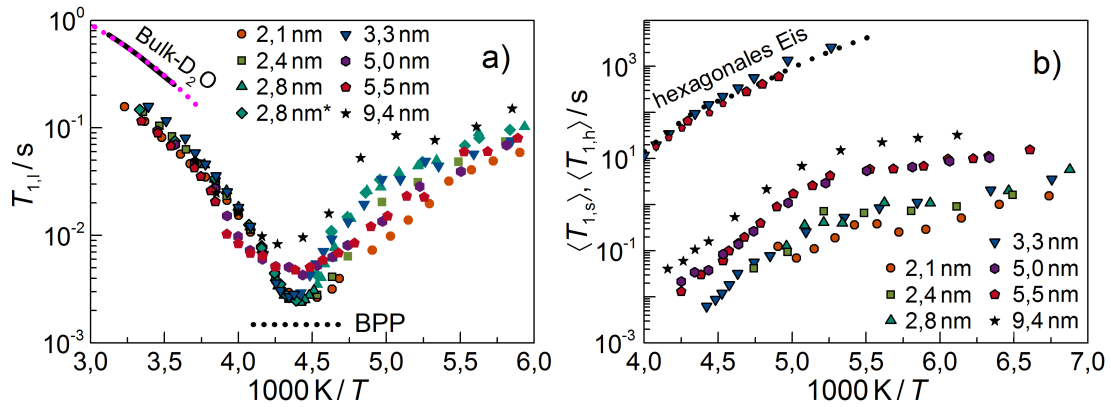


Abb. 27: Temperaturabhängige ^2H -SGR-Zeitkonstanten für D_2O in Silikaporen mit unterschiedlichen Porendurchmessern. In a) sind Ergebnisse für die flüssigen Anteile $T_{1,l}$ aufgetragen. Umrandete und nichtumrandete Symbole unterscheiden jeweils zwischen Bereichen oberhalb und unterhalb von T_m . Aufgetragen sind ebenfalls T_1 -Daten für Bulk- D_2O (durchgezogene Linie) zusammen mit damit perfekt übereinstimmenden Ergebnissen (gepunktete Linie) aus [181]. Außerdem sind $T_{1,l}$ aus einer früheren Studie an C14^* mit $d = 2,8 \text{ nm}$ (Diamanten) gezeigt [124]. Der Wert des $T_{1,l}$ -Minimums bei theoretischer Annahme einer Lorentz-förmigen Spektraldichte ist durch die horizontale Linie verdeutlicht. In b) sind mittlere Zeitkonstanten $\langle T_{1,s} \rangle$ für internes und $\langle T_{1,h} \rangle$ für externem D_2O -Eis gezeigt. Die gestrichelte Linie zeigt Literaturdaten für hexagonales D_2O -Eis im Bulk bei gleicher Larmor-Frequenz $\omega_0 = 46,1 \text{ MHz}$ [133].

Zusätzlich wird die SGR für teilgefüllte Poren³¹ untersucht. Diese Studie erfolgt anhand der Proben C12 (2,4 nm) mit einem Füllgrad F von 25 %, C16 (3,3 nm) mit 18 % und SBA-15 (5,0 nm) mit 15 %. Die speziellen Füllgrade sind dabei so gewählt, dass sich bei der zylindrischen Porengeometrie von MCM-41 und SBA-15 für alle d unter Annahme gleichmäßiger Adsorption der Moleküle entlang der Porenwände eine Wasserschicht gleicher Dicke von $1,6 \text{ \AA}$ ergibt, was etwas weniger als einer einzelnen Moleküllage entspricht. In Abb. 28 ist für teilgefüllte Poren jeweils beispielhaft bei einer Temperatur $M(t_r)/M_0$ zusammen mit entsprechenden Daten für $F = 100 \%$ bei vergleichbarer Temperatur gezeigt. Unmittelbar unterhalb von T_m für $F \geq 100 \%$ ist die SGR im Fall kleiner d mit teilgefüllten Poren ebenfalls bimodal. Dieser Befund ist in Einklang mit Ergebnissen einer füllgradabhängigen DSC-Studie an teilgefüllten MCM-41-Poren, welche ergab, dass auch bei geringen Füllgraden interne Kristallisation stattfindet und dass außerdem T_m von F unabhängig ist [124]. Im Fall der größeren Poren in SBA-15 lässt sich ein zusätzlicher Beitrag von internem Eis erst bei deutlich tieferen Temperaturen eindeutig erkennen. Bemerkenswert ist, dass sich für MCM-41 bei teilgefüllten Poren ähnliche Verhältnisse der Signalanteile beider Wasserphasen zeigen, wie im Fall von $F = 100 \%$. Für SBA-15-Poren mit $d = 5,0 \text{ nm}$ und $F = 15 \%$ zeigen sich deutlich geringere kristalline Anteile als mit Füllgrad von $F = 100 \%$. Aus der Annahme, dass für Wasser im Bereich der Porenmitte Kristallisation erfolgen kann, diese da-

³¹ Diese Studie findet im Rahmen der Masterarbeit von Simon Schoner statt [189].

gegen in direkter Nähe zu den Porenwänden unterdrückt ist folgt, dass bei $d = 5,0$ nm mit $F = 15\%$ nur ein geringer Anteil an Wasser im Bereich des Porenzentrums vorliegt. Zum Einen liegen hier für größere d geringere Füllgrade vor, zum Anderen lässt sich dieser Befund durch den unterschiedlichen Mechanismus der Porenfüllung bei MCM-41 mit kleinem d gegenüber dem bei größeren SBA-15-Poren verstehen [73]. Bei kleinem d findet im Anschluss an die Adsorption von etwa einer Moleküllage an der Silikaoberfläche in manchen Bereichen kapillare Kondensation zwischen den Porenwänden statt. Bei ansteigendem Füllgrad setzt sich die Wasseraufnahme dann in axialer Richtung fort. Bei größerem d geht die Wasseraufnahme hingegen auch über die Adsorption einer Monolage hinaus mit einer allmählich anwachsenden Wasserschicht in radialer Richtung einher. Erst bei deutlich höheren Füllgraden kondensiert Wasser im Porenzentrum. Im Fall von teilgefülltem MCM-41 mit kleinem d existieren somit Bereiche, in denen Wassermoleküle den gesamten Querschnitt ausfüllen und solche in denen diese nur innerhalb der Monolage vorliegen. Folglich liegen partiell kristallisierende und nichtkristallisierende Bereiche gemeinsam vor. In den teilgefüllten SBA-15-Poren dominiert dagegen der nichtkristallisierende Wasseranteil an den Porenwänden.

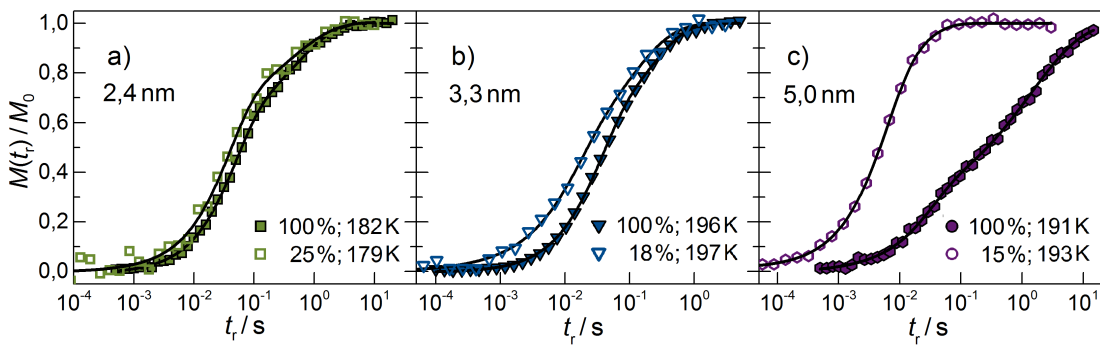


Abb. 28: Aufbau der normierten ^2H -Magnetisierung $M(t_r)/M_0$ für D_2O in teilgefüllten Silikaporen mit unterschiedlichem Porendurchmessern d und Füllgraden F , jeweils verglichen mit solchen für $F = 100\%$ bei vergleichbaren Temperaturen. Offene Symbole stellen dabei Ergebnisse für teilgefüllte und geschlossene Symbole solche für vollgefüllte Poren dar. Durchgezogene Linien zeigen die jeweilige Anpassungen mit Gl. (71). In a) sind Aufbaukurven für $d = 2,4$ nm mit $F = 25\%$, in b) solche für $d = 3,3$ nm mit $F = 18\%$ und in c) für $d = 5,0$ nm mit $F = 15\%$ aufgetragen.

Ein Vergleich der Zeitkonstanten $T_{1,l}$ für teil- und vollgefüllte Poren ist in Abb. 29 präsentiert. Für $d = 2,4$ nm und $d = 3,3$ nm lassen sich im Bereich hoher Temperaturen keine Unterschiede aufgrund der Füllgrade feststellen. Dieser Temperaturbereich erstreckt sich bis $T \approx 215$ K, also bis etwas unterhalb der $T_{1,l}$ -Minima. Für $3,3$ nm werden somit auch über T_m hinaus, also sowohl im Ein-Phasen- als auch im Zwei-Phasen-Regime gleiche $T_{1,l}$ beobachtet. Im Fall axialer Porenfüllung wird die SGR in diesem Temperaturbereich im Wesentlichen durch die Reorientierung von Wassermolekülen in den Regionen kapillär kondensierten Wassers bestimmt.

Für $d = 5,0 \text{ nm}$ mit $F = 15 \%$ werden innerhalb des Zwei-Phasen-Regimes im Bereich von T_m bis etwa zum $T_{1,l}$ -Minimum gleiche $T_{1,l}$ beobachtet, wie für $F \geq 100 \%$. Oberhalb von T_m hingegen unterscheiden sich die Zeitkonstanten deutlich für beide Füllgrade. Während sich im Fall von $F \geq 100 \%$ bei T_m eine sprunghafte Änderung der Temperaturabhängigkeit von $T_{1,l}$ zeigt, setzt sich diese für $F = 15 \%$ über T_m hinaus im Ein-Phasen-Regimes fort. Infolge des Schmelzens von internem Eis vergrößert sich im Fall von $F \geq 100 \%$ das zugängliche Volumen für Wassermoleküle in der flüssigen Phase, sodass die SGR oberhalb von T_m nicht mehr durch die Dynamik an der Grenzfläche zur Porenwand dominiert ist. Die Reorientierung der wandnahen Moleküle im Fall radialer Porenfüllung mit $F = 15 \%$ verhalten sich dagegen ähnlich zu denen zwischen Porenwänden und Eiskristalliten.

Bei tieferen Temperaturen werden für alle teilgefüllten Poren kürzere Zeitkonstanten als für $F \geq 100 \%$ beobachtet. In diesem Temperaturbereich wird die SGR durch einen weiteren, schnelleren Bewegungsprozess beeinflusst. Hierfür wird angenommen, dass dieser seinen Ursprung in den Regionen hat, bei denen das Wasserstoffbrückennetzwerk an den Grenzflächen zur Gasphase unterbrochen ist. Für Moleküle an diesen Grenzflächen wird eine deutlich höhere Dynamik erwartet als für solche innerhalb eines intakten Netzwerks. Die Ergebnisse der SGR zeigen die Koexistenz zweier Prozesse mit jeweils unterschiedlicher Dynamik in teilgefüllten Poren. Infolge eines schnellen Austauschs der Moleküle in Regionen mit und in solchen ohne umgebende Gasphase resultieren dann gemittelte SGR-Raten. Dieser schnelle Bewegungsprozess wurde zuvor ebenfalls in DS-Studien an teilgefüllten MCM-41-Poren bei geringen Füllgraden $F < 15 \%$ beobachtet [124, 194]. Bei weiterem Abkühlen nähern sich die Zeitkonstanten der teil- und vollgefüllten Poren wieder an, bis $T_{1,l}$ bei etwa $T = 190 \text{ K}$ für alle d und F die gleiche universelle Temperaturabhängigkeit aufweisen.

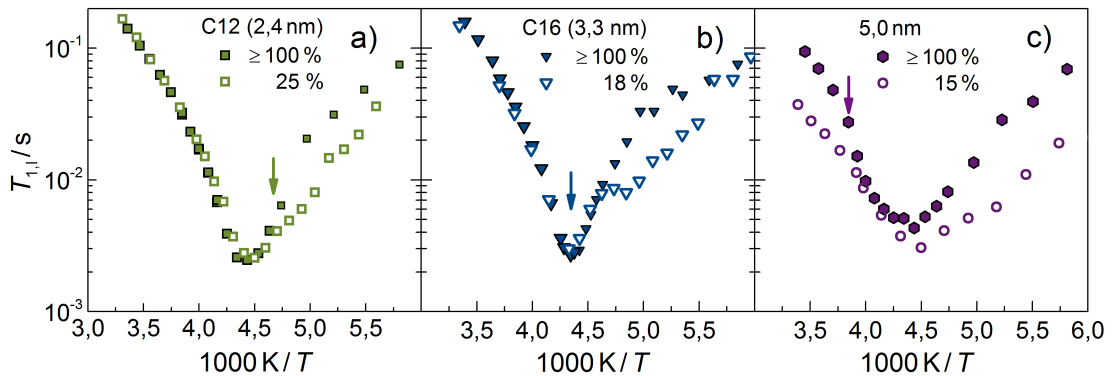


Abb. 29: Temperaturabhängiger ^2H -SGR-Zeitkonstanten $T_{1,l}$ der flüssigen Anteile von D_2O in teilgefüllten Silikaporen (offene Symbole) jeweils verglichen mit den entsprechenden bei einem Füllgrad $F \geq 100 \%$ (ausgefüllte Symbole). Die Pfeile markieren die jeweiligen, bei vollständiger Porenfüllung bestimmten, Schmelztemperaturen. In a) sind Ergebnisse für C12 mit einem Porendurchmesser $d = 2,4 \text{ nm}$ mit $F = 25 \%$, in b) solche für C16 mit $d = 3,3 \text{ nm}$ mit $F = 18 \%$ und in c) für SBA-15 mit $d = 5,0 \text{ nm}$ mit $F = 15 \%$ gezeigt.

7.2.2 ^2H -LFA für Wasser in Silikaporen

Die Analyse der temperaturabhängigen ^2H -1D-Spektren für D_2O in Silikaporen erfolgt für verschiedene Porendurchmesser von $d = 2,1 \text{ nm}$ bis $5,5 \text{ nm}$. Spektren werden dabei ausschließlich für Proben ohne überschüssiges Wasser aufgenommen, sodass ein überlagerter Beitrag von externem Eis ausgeschlossen werden kann. Dagegen trägt jeweils im Temperaturbereich unterhalb von T_m neben der Magnetisierung der flüssigen Phase ebenfalls die der internen Eisphase zu dem Signal bei. Zunächst werden „vollrelaxiert“ aufgenommene Spektren untersucht, bei denen die Gewichtung der Signalanteile beider Wasserphasen nicht durch einen unvollständigen Magnetisierungsaufbau beeinflusst wird. Hierfür wird jeweils die Relaxationsdauer t_r hinreichend lang gewählt, sodass vor der SE-Pulsfolge die Gleichgewichtsmagnetisierung beider Wasserphasen aufgebaut ist.

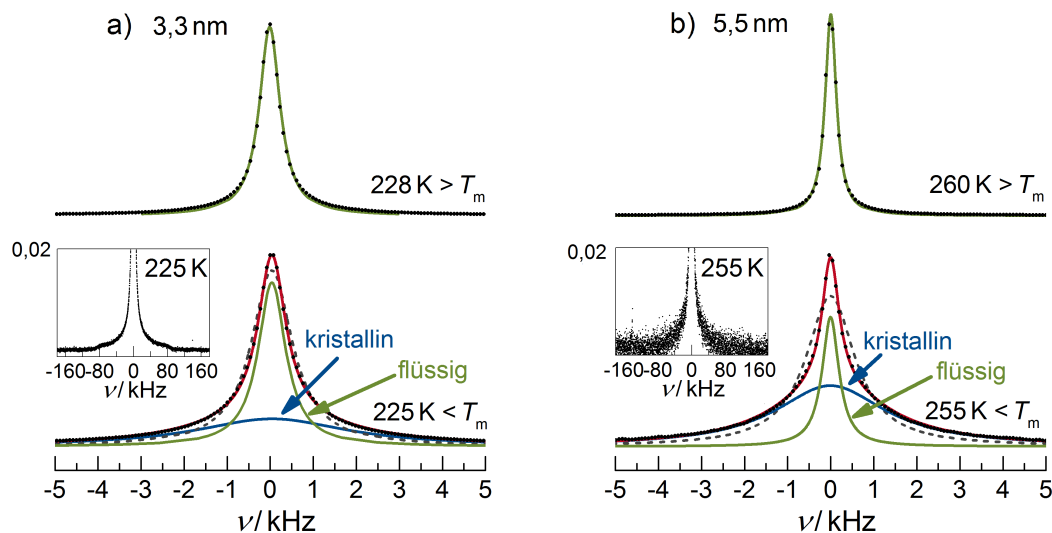


Abb. 30: Auf den Maximalwert eins normierte ^2H -1D-Spektren für D_2O in Silikaporen mit Porendurchmesser $d = 3,3 \text{ nm}$ und $5,5 \text{ nm}$ jeweils bei einer Temperatur T etwas oberhalb sowie einer etwas unterhalb der beiden Schmelztemperaturen T_m . In a) sind jeweils zwei gemessene Spektren (Punkte) für $d = 3,3 \text{ nm}$ und in b) solche für $d = 5,5 \text{ nm}$ aufgetragen. Man erkennt die gute Anpassung mit einer *Lorentz-Linie*, Gl. (65) (durchgezogene Linie) im Fall beider Porendurchmesser bei $T > T_m$. Bei $T < T_m$ weicht hingegen die Anpassung einer einzelnen *Lorentz-Linie* (gestrichelte Linie) von den experimentellen Daten ab. Mit der Annahme einer Superposition zweier *Lorentz*-Anteile (rote Linie) ergibt sich eine angemessene Beschreibung. Der aus der Anpassung resultierende Signalanteil der flüssigen Phase ist mit der grünen Linie und der der kristallinen Phase mit der blauen Linie verdeutlicht. In den Teilbildern a) und b) ist jeweils das Spektrum für $T < T_m$ erneut in detaillierter Darstellung bis zu einem Ordinatenwert 0,02 in einem breiteren Frequenzbereich gezeigt.

Im Ein-Phasen-Regime sind die Spektren für alle untersuchten d durch eine einzelne *Lorentz-Linie* charakterisiert. Bei den jeweiligen Schmelztemperaturen T_m kommt es zu einer ersten Änderungen in den Spektren. Abb. 30 zeigt für $d = 5,5$ nm und für $d = 3,3$ nm jeweils den Vergleich eines Spektrums knapp oberhalb mit einem knapp unterhalb von T_m . Für SBA-15 mit $d = 5,0$ nm (nicht gezeigt) und $5,5$ nm erscheint jeweils unmittelbar bei T_m ein zusätzlicher Beitrag einer deutlich breiteren *Lorentz-Linie* in den Spektren. Wie am in Abb. 30 b) eingesetzten Teilbild zu erkennen ist, lässt sich auch bei sehr genauer Betrachtung kein Anzeichen einer *Pake-Linie* erkennen. Ab etwa $T \approx 245$ K lassen sich zusätzlich minimale Beiträge von *Pake-Linien* beobachten, deren Anteile an den Spektren mit sinkenden Temperaturen allmählich anwachsen. Auch bei $d = 3,3$ nm bestehen die Spektren knapp unterhalb von T_m im Zwei-Phasen-Regime im Wesentlichen aus einer Superposition von zwei *Lorentz-Linien* mit unterschiedlicher Breite und einem nahezu vernachlässigbaren Beitrag einer *Pake-Linie*. Für größere Porendurchmesser liegen die Temperaturen des Linienformübergangs für internes Eis unterhalb von T_m . Die Tatsache, dass sich in der Nähe von T_m in den größeren Silikaporen auch für internes Eis bewegungsgemittelte *Lorentz-Linien* zeigen, belegt eindeutig, dass für die Wassermoleküle in der gestörten, kristallinen Phase eine relativ schnelle Dynamik mit $\tau_p < \delta_Q^{-1} \approx 1 \mu s$ vorliegt, welche etwas langsamer ist als in der flüssigen Phase. Die Ergebnisse dieser Studie bestätigen nicht die in einer früheren Studie getroffene Annahme, dass spektrale Anteile für internes Eis im gesamten Temperaturbereich ausschließlich einen zusätzlichen Beitrag einer *Pake-Linie* darstellen würden [181].

Während für $d = 3,3$ nm knapp unterhalb von T_m die Spektren in guter Näherung aus zwei *Lorentz-Linien* bestehen, liegen in denen für $d = 5,0$ und $5,5$ nm bei gleichen Temperaturen jeweils signifikante *Pake-Anteile* vor, was in Abb. 31 gezeigt ist. Das bedeutet, dass die Reorientierungsdynamik von internem Eis in solch großen Poren langsamer ist. Diese Beobachtung ist in Einklang mit den Ergebnissen aus der Analyse der SGR, bei der längere Zeitkonstanten $T_{1,s}$ im Fall größerer Porendurchmesser auf eine langsamere Dynamik schließen lassen.

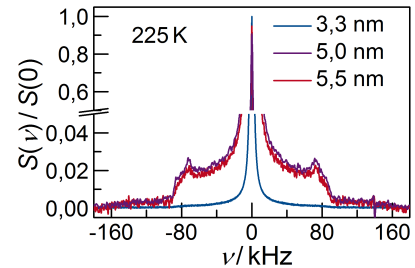


Abb. 31: 2H -Spektren im Detail für $d = 3,3$ nm und $5,0$ nm sowie $5,5$ nm bei $T = 225$ K.

In den Teilbildern a) bis e) in Abb. 32 sind jeweils für einen Porendurchmesser Spektren im Temperaturbereich von $T = 178$ K bis 220 K dargestellt. Bei diesen Temperaturen liegen *Pake*- und *Lorentz*-Anteile überlagert vor. Für solch breite Verteilungen von Korrelationszeiten $G(\log \tau_2)$, wie sich ebenfalls aus der Analyse der SGR für die untersuchten Systeme ergeben hat, vgl. Kap. 7.2.1, sind derartige Zwei-Komponenten-Spektren typisch [182, 88]. Für alle Porendurchmesser erfolgt in diesem Temperaturbereich jeweils ein nahezu vollständiger Übergang der Linienform zwischen *Pake*- und *Lorentz*-Spektrum. Die Korrelationszeiten τ_2 aus der Verteilung $G(\log \tau_2)$ durchlaufen also den gesamten Bereich vom Grenzfall schneller bis zu dem langsamer Dynamik. Dieser Übergangsbereich eignet sich also, um aus der spektralen Form Informationen über die Rotationsdynamik in der Umgebung von $\tau_p = 1 \mu s$ zu gewinnen. Darüber

hinaus ist es möglich, dass innerhalb dieses Temperaturbereichs für D₂O in Silikaporen aufgrund der schnellen Rotation von internem Eis nicht nur für die flüssige, sondern auch für die kristalline Phase jeweils solche Zwei-Komponenten-Spektren auftreten. Dieser Sachverhalt erschwert die direkte Interpretation der Spektren, da es hierfür notwendig ist, die Beiträge beider Wasserspezies voneinander zu unterscheiden.

Beim Vergleich der Spektren für MCM-41 mit 2,1 nm, 2,4 nm und 3,3 nm, erkennt man, dass mit größerem Porendurchmesser die *Pake*-Anteile in den Spektren systematisch ansteigen. Dabei lässt sich zunächst nicht eindeutig feststellen, ob diese Zunahme ausschließlich auf die höheren Anteile an internem Eis zurückzuführen ist, oder ob damit ein Hinweis auf eine schnellere Reorientierungsdynamik im Fall kleinerer Porendurchmesser vorliegt. Zumindest fällt auf, dass im Vergleich zu $d = 2,1$ nm im Fall größerer d , selbst für 2,4 nm zum Teil die Form der *Pake-Linien* äußerst scharf ist, was auf einen bedeutenden Beitrag von internem Eis hinweist, da solch scharfe Spektren in der Regel eher bei kristallinen Substanzen vorgefunden werden. Um dies zu verdeutlichen ist für $d = 2,4$ nm ebenfalls ein Spektrum für eine Probe mit einer externen Eismatrix gezeigt, für die näherungsweise das gesamte Spektrum aus dem Beitrag von hexagonalem Eis besteht, siehe Abb. 32 b). Zwischen $d = 5,0$ nm und 5,5 nm zeigen sich keine signifikanten Unterschiede beim Vergleich der jeweiligen Spektren untereinander. Im Wesentlichen ähneln diese ebenfalls denen für $d = 3,3$ nm. Im Fall von MCM-41 zeigen sich deutlich breitere *Lorentz-Linien* als in dem von SBA-15. Unklar ist, ob die Linienbreite möglicherweise durch einen Austausch beider Phasen, durch eine unvollständige Mittelung infolge anisotroper Reorientierungen, oder durch den Beitrag von Übergangsspektren aufgrund einer schmäleren Verteilung von Korrelationszeiten, begründet ist.

Da das Studium der Dynamik der flüssigen Phase im Vordergrund steht, werden nun für $d = 3,3$ nm und 5,0 nm zusätzlich „teilrelaxiert“ gemessene Spektren analysiert. Dabei wird durch die Wahl einer kurzen Relaxationsdauer t_r der Anteil von internem Eis aufgrund der zugrundeliegenden langsameren SGR verringert. Im Idealfall resultieren dadurch Spektren, welche selektiv nur die Anteile der flüssigen Phase wiedergeben. Da sich jedoch die beiden Zeitkonstanten $T_{1,l}$ und $T_{1,s}$ zum Teil nur um etwa eine Größenordnung unterscheiden, ist es nicht möglich den Beitrag von internem Eis vollständig zu unterdrücken. Als Kompromiss zwischen einem hinreichend hohen Signal-Rausch-Verhältnis und einer effektiven Reduktion der Eissignale wird t_r so gewählt, dass jeweils die Magnetisierung des flüssigen Anteils zwischen 5 % und 10 % der entsprechenden Gleichgewichtsmagnetisierung beträgt. Die teilrelaxierten Spektren sind ebenfalls in Abb. 32 präsentiert. Während die Teilrelaxation für $d = 5,0$ nm zu einer signifikanten Verringerung der *Pake*-Anteile führt, zeigen sich für $d = 3,3$ nm deutlich geringere Unterschiede zwischen voll- und teilrelaxiert aufgenommenen Spektren. Eine effektive Teilrelaxation erweist sich als problematisch, da sich die beiden Zeitkonstanten bei dieser Porengröße um weniger als eine Größenordnung voneinander unterscheiden. Der geringere Einfluss von t_r bei $d = 3,3$ nm könnte zudem ein Hinweis auf einen teilweisen Austausch beider Phasen auf der Zeitskala der SGR darstellen. Anhand der Proben mit $d = 3,3$ nm mit $F = 18\%$ sowie $d = 5,0$ nm mit

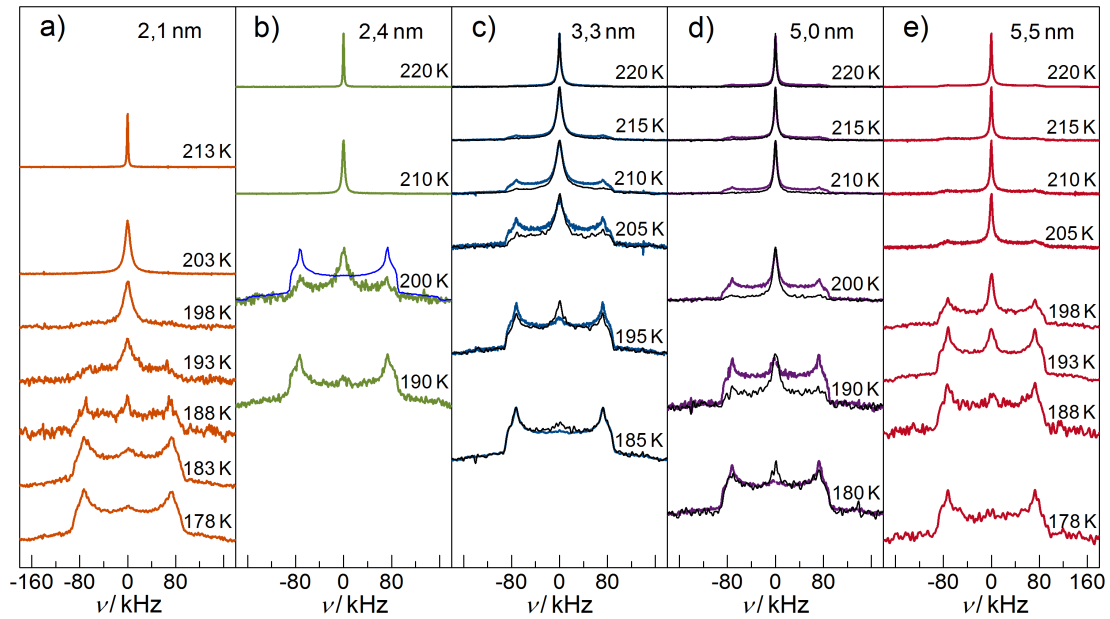


Abb. 32: ^2H -1D-Spektren für D_2O in Silikaporen mit unterschiedlichen Porendurchmessern jeweils im Temperaturbereich in dem der Linienformübergang erfolgt. Die Temperaturen sind über den aufgetragenen Spektren aufgeführt. In a) bis e) sind „vollrelaxiert“ gemessene Spektren (farbige Linien) für die angegebenen Porendurchmesser von $d = 2,1$ nm bis $5,5$ nm aufgetragen. In b) ist ein Spektrum für eine Probe (C12) mit hohem Anteil an externem Eis (blaue Linie) dargestellt. Zudem sind in c) für $d = 3,3$ nm und in d) für $d = 5,0$ nm „teilrelaxiert“ gemessene Spektren (schwarze Linien) gezeigt.

$F = 15\%$ wird zusätzlich der Einfluss von Teilfüllungen auf die Spektrenform untersucht. Ein Vergleich der Spektren für teil- und vollgefüllte Poren ist in Abb. 33 gezeigt. Dabei unterscheiden sich die Spektren jeweils deutlich für beide Füllgrade. Im Fall der teilgefüllten Poren liegen wesentlich höhere Gewichtungen der bewegungsgemittelten *Lorentz-Linien* vor als bei vollen Poren bei gleichen Temperaturen. Während sich im Fall von $F = 100\%$ erst bei Temperaturen in der Nähe von etwa $T = 180$ K Beiträge von *Lorentz-Linien* zeigen, werden im Fall der teilgefüllten Poren schon bei $T \approx 110$ K erste Anzeichen bewegungsgemittelter Anteile beobachtet. Es ist bemerkenswert, dass diese bei $T = 130$ K noch deutlich erkennbar sind. Im Fall teilgefüllter Poren zeigt sich also ein sehr schneller Bewegungsprozess, für den der Grenzfall langsamer Dynamik erst bei extrem tiefen Temperaturen unterhalb der für *Bulk-Wasser* (LDA/LDL) beobachteten Glasübergangstemperatur T_g vorliegt. Insbesondere in den Spektren für $d = 3,3$ nm mit $F = 18\%$ weisen die *Lorentz-Linien* jeweils eine deutlich geringere Breite auf im Vergleich zu solchen für $F = 100\%$ bei entsprechenden Temperaturen. Eine gewisse Abweichung zur idealen *Lorentz-Form* deutet sich möglicherweise bei dem Spektrum für $T = 170$ K an, was ein Hinweis auf eine gewisse Anisotropie der Reorientierungen an den Silikawänden darstellen könnte. Anhand der scharfen *Pake-Linien* lässt sich auf die Anwesenheit kristalliner Anteile schließen, was in Einklang mit den Befunden der bimodalen SGR für teilgefüllte $3,3$ nm-Poren ist, vgl. Kap. 7.2.1. Im

Fall der teilgefüllten 5,0 nm-Poren zeigen sich ebenfalls zum Teil Abweichungen der bewegungsver schmälerten Anteile zu solchen einer einzelnen *Lorentz-Linie*, wie man am Spektrum für $T = 180$ K erkennt. Neben einer relativ schmalen *Lorentz-Linie* ist noch ein weiterer Beitrag einer deutlich breiteren bewegungsver schmälerten Linie überlagert. Typisch für amorphe Substanzen weisen die *Pake-Linien* im Fall der teilgefüllten SBA-15-Poren deutlich unschärfere Formen auf als in den Spektren für volle Poren mit $d > 2,1$ nm sowie für teilgefüllte 3,3 nm-Poren. Dieser Befund ist in Einklang mit den Ergebnissen der SGR für teilgefüllte SBA-15-Poren anhand derer ebenfalls auf deutlich geringere Eisanteile als in teilgefüllten MCM-41-Poren geschlossen wurde.

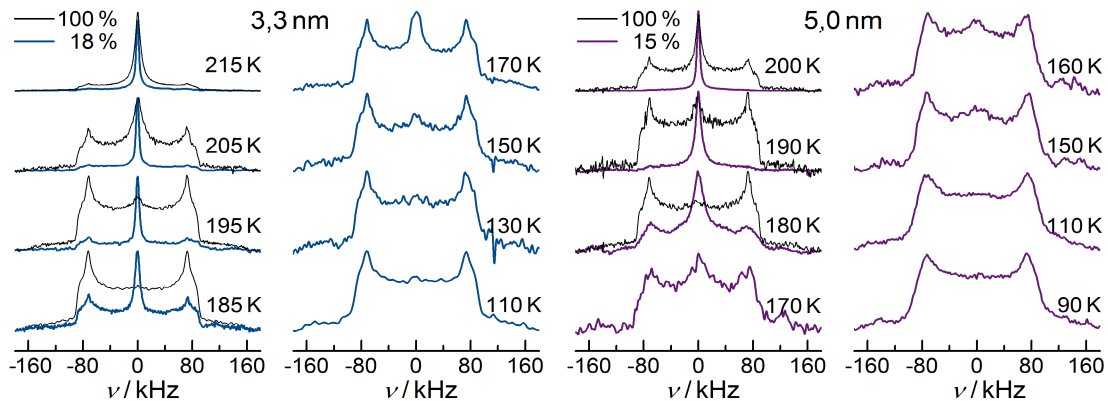


Abb. 33: ^2H -Spektren für D_2O in MCM-41, C16 mit Porendurchmesser von $d = 3,3$ nm für teilgefüllte Poren (blaue Linien) mit einem Füllgrad $F = 18\%$ und in SBA-15 mit $d = 5,0$ nm und $F = 15\%$ (violette Linien) jeweils in einem Temperaturbereich, in dem Zwei-Komponenten-Spektren vorliegen. Zum Vergleich sind ebenfalls für einige Temperaturen entsprechende Spektren für $F = 100\%$ (schwarze Linien) aufgetragen. Über den dargestellten Spektren sind jeweils die entsprechenden Temperaturen angegeben.

Für eine quantitative LFA werden die Gewichtungen der *Lorentz-Linie* W_L , anhand der Integralintensitäten der *Lorentz-* und *Pake-*Anteile bestimmt, vgl. Kap. 5.3.4. Zur Bestimmung von W_L werden die *Pake-Linien* in Frequenzintervallen in denen die *Lorentz-Linien* vorliegen als gekrümmte Basislinien der *Lorentz-Linien* behandelt, welche mit einer Spline-Interpolation an festgelegte Ankerpunkte erzeugt werden, siehe Abb. 34. Nach Subtraktion dieser Basislinie wird die Integralintensität der verbleibenden *Lorentz-Linie* entweder durch eine Anpassung mit Gl. (65) oder einfach durch Integration bestimmt. W_L ergibt sich aus dem Verhältnis der *Lorentz-Linie* zum Integral des gesamten Spektrums.

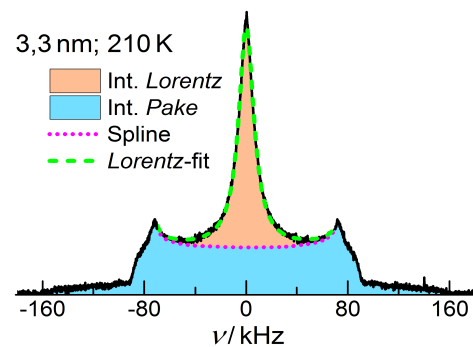


Abb. 34: Bestimmung von W_L aus *Lorentz-* und *Pake-*Anteilen durch Anpassung einer *Lorentz-Funktion* mit Basislinie aus einer Spline-Interpolation, verdeutlicht am Beispiel D_2O in C16 bei $T = 210$ K.

In Abb. 35 a) werden jeweils für $d = 2,1$ nm bis $5,5$ nm im Fall vollrelaxierter Spektren die Anteile W_L der *Lorentz-Linie* in Abhängigkeit der reziproken Temperatur gezeigt. Mit zunehmendem d erfolgt der Abfall der *Lorentz*-Anteile bei höheren Temperaturen. Dieser setzt jeweils etwa beim Übergang ins Zwei-Phasen-Regime ein. Im Fall der größeren Poren mit $d = 5,0$ nm und $5,5$ nm zeigt sich für W_L ein bimodales Verhalten. Bei $3,3$ nm deutet sich ein solches ebenfalls an. Auffällig ist, dass sich für alle d auch bei sehr tiefen Temperaturen bis $T \approx 165$ K ein geringer *Lorentz*-Anteil zeigt.

In Abb. 35 b) ist gezeigt, dass für W_L aus vollrelaxiert gemessenen Spektren für $d = 2,1$ nm eine gute Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen aus teilrelaxierten Messungen an D_2O in MCM-41 mit einem vergleichbarem Porendurchmesser vorliegt [182]. Deshalb wird angenommen, dass bei $d = 2,1$ nm im für W_L relevanten Temperaturbereich der Beitrag von internem Eis vernachlässigt werden kann.

Abb. 35 c) zeigt für $d = 3,3$ nm den Vergleich von W_L aus teil- und vollrelaxierten Spektren. Im Fall der teilrelaxierten Messungen zeigt sich eine etwas höhere Gewichtung der *Lorentz*-Anteile. Für $d = 3,3$ nm erfolgt jedoch der Abfall von W_L selbst bei teilrelaxierten Messungen schon bei höheren Temperaturen als im Fall der beiden kleineren Porendurchmesser. Nimmt man jedoch an, dass sich der Beitrag von internem Eis bei dieser Probe nicht durch eine effektive Teilrelaxation eliminieren lässt, kann W_L nicht allein dem flüssigen Anteil zugeschrieben werden. Somit lässt sich anhand der Abnahme von W_L bei höheren Temperaturen als bei $d = 2,1$ nm nicht direkt auf eine langsamere Dynamik des flüssigen Wassers schließen.

In Abb. 35 c) sind ebenfalls Ergebnisse für teilgefüllte $3,3$ nm-Poren mit $F = 18\%$ aufgetragen. Während sich für diese bis etwa $T = 215$ K keine signifikanten Unterschiede zu $F = 100\%$ erkennen lässt, zeigen sich solche im Temperaturbereich darunter deutlich. Unterhalb von $T = 215$ K fällt W_L bei $F = 18\%$ nur sehr langsam mit der Temperatur ab, was die Anwesenheit eines zusätzlichen, wesentlich schnelleren Bewegungsprozesses zeigt, welcher auf schnelle Reorientierungen an der Grenzfläche zwischen Flüssig- und Gasphase schließen lässt. Diese Beobachtung ist in Einklang mit den Ergebnissen der SGR bei teilgefüllten Poren.

Bei $d = 5,0$ nm hat eine Teilrelaxation einen wesentlich stärkeren Einfluss auf die Ergebnisse von W_L als bei $d = 3,3$ nm, wie man in Abb. 35 d) erkennt. Im Fall der teilrelaxierten Messungen zeigt sich kein bimodales Verhalten und der Abfall von W_L erfolgt bei ähnlichen Temperaturen wie der für $d = 2,1$ nm. Abb. 35 d) zeigt zusätzlich eine mit Gl. (83) berechneten Kurve³², vgl. Kap. 5.3.4. Die benötigten Werte für τ_p in Abhängigkeit der Temperatur ergeben sich aus den in Kap. 5.3.3 beschriebenen Ergebnissen für $T_{1,1}$ mit $\gamma_1 = 0,37$. Für den Reduktionsfaktor $R(\log \tau_2)$ werden die in Abb. 17 aufgetragenen Simulationsergebnisse für TJ³³ verwendet. Die errechneten

³² Anregungseffekte durch die endliche Pulsdauer sind in der Berechnung nicht berücksichtigt.

³³ Im Fall der D_2O -Reorientierung im *Confinement* liefert das TJ-Modell bei tiefen Temperaturen eine recht gute Beschreibung [182, 219].

Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit den anhand der teilrelaxiert gemessenen Spektren bestimmten W_L , was für diese Probe die Zuverlässigkeit von τ_p aus der $T_{1,\rho}$ -Analyse bestätigt, welche anschließend in Kap. 7.2.5 gezeigt sind. Umgekehrt werden anhand der LFA Peak-Korrelationszeiten τ_p für $d = 2,1$ nm und $5,0$ nm mit Gl. (83) aus den experimentell bestimmten Werten für $W_L(T)$ mit der Verwendung von $\gamma_1 = 0,7$ und $0,37$ bestimmt, welche im Folgenden in Kap. 7.2.5 gezeigt werden.

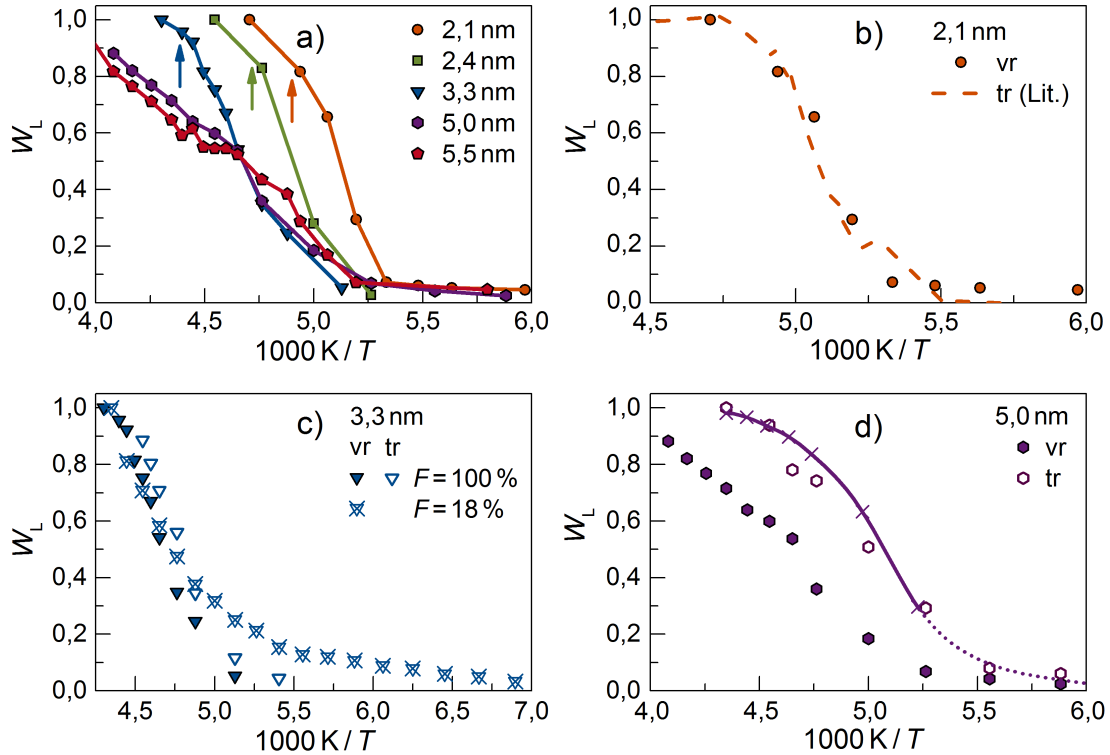


Abb. 35: Gewichtung der Lorentz-Anteile W_L in den ^2H -Spektren in Abhängigkeit der Temperatur. In a) ist W_L jeweils für $d = 2,1$ bis $5,5$ nm aus vollrelaxierten Messungen aufgetragen. Die Pfeile kennzeichnen die entsprechenden Schmelztemperaturen T_m . In b) sind Ergebnisse für $d = 2,1$ nm aus vollrelaxierten Messungen (Symbole) mit Literaturwerten aus teilrelaxierten Messungen an D_2O in MCM-41 mit einem ähnlichen Porendurchmesser (Linie) verglichen [182]. In c) ist W_L für $d = 3,3$ nm sowohl aus teilrelaxierten (offene Symbole) als auch aus vollrelaxierten (ausgefüllte Symbole) Messungen dargestellt. Zusätzlich sind Ergebnisse (vollrelaxiert) für eine teilgefüllten Probe mit $F = 18\%$ (Dreiecke mit Kreuzen) gezeigt. Für $d = 5,0$ nm sind in d) Resultate für die Fälle $F = 100\%$ und $F = 15\%$ aufgetragen. Die Kreuze stellen über Gl. (83) und Gl. (68) errechnete W_L -Werte aus Ergebnissen der SGR unter Annahme von TJ dar. Die durchgezogene Linie ist eine Interpolation der experimentell bestimmten Werte. Die gepunktete Linie zeigt eine Extrapolation mit der Annahme, dass sich die für τ_p beobachtete Temperaturabhängigkeit zu tieferen Temperaturen fortsetzt.

Im Folgenden wird die Temperaturabhängigkeit der Signalamplituden beider Wasserphasen analysiert, welche sich aus den Reduktionsfaktoren R_l und R_s sowie den Anteilen der Wassermoleküle in der jeweiligen Phase p_l und $p_s = 1 - p_l$ und einem Faktor, der gemäß dem *Curie-Gesetz* proportional zur reziproken Temperatur $\propto 1/T$ ist, vgl. Kap. 5.3.2, Gl. (45), ergeben. Dabei bezieht sich jeweils der Index l (für engl.: liquid) auf die flüssige Wasserphase und s (für engl.: solid) auf die interne Eisphase. Die Werte werden aus der Anpassung an die Magnetisierungskurven mit Gl. (71) erhalten. Durch Multiplikation mit der Temperatur wird das *Curie*-Verhalten der Gleichgewichtsmagnetisierung eliminiert. Die Summen beider Anteile $R_l p_l + R_s p_s$ werden anschließend so normiert, dass sich für hohe Temperaturen jeweils der Wert 1 ergibt. Diese sind in Abb. 17 a) aufgetragen. Für alle vollgefüllten Poren liegen im untersuchten Temperaturbereich Minima der Signalamplitude vor. Anders als für die kleinen Porendurchmesser erkennt man für $d = 5,0$ nm etwas oberhalb des Minimums eine Schulter, welche auf den Beitrag der kristallinen Phase zurückzuführen ist. Zusätzlich zu den Proben mit $F = 100\%$ werden solche mit teilgefüllten Poren mit $d = 5,0$ nm und $F = 15\%$ sowie solche mit $d = 3,3$ nm und $F = 18\%$ untersucht. Während sich für $d = 3,3$ nm nur geringe Unterschiede zwischen den beiden Füllgraden zeigen, verschwindet die Schulter im Fall der teilgefüllten $5,0$ nm Poren, was mit der Beobachtung aus der Analyse der SGR übereinstimmt, dass bei der teilgefüllten SBA-15-Probe nur ein geringer Anteil an internem Eis vorhanden ist. Außerdem liegt für die teilgefüllten $5,0$ nm-Poren bis $T = 195$ K kein Minimum vor. Mit größer werdenden d erhöhen sich die Werte der minimalen Amplituden systematisch. Außerdem findet man die Minima mit zunehmendem d bei höheren Temperaturen vor. Dadurch kann vorschnell der Eindruck entstehen, dass in diesem Temperaturbereich für große d eine langsamere Dynamik vorliegt, falls die Temperaturen der jeweiligen Minima ausschließlich dem Einfluss von R_l zugeschrieben würden.

Die Signalanteile der flüssigen Phase $R_l p_l$ sind in Abb. 36 b) dargestellt. Die Normierung erfolgt jeweils mit dem ebenfalls für die Summe verwendeten Faktor. Man erkennt, dass die Minima aller untersuchten Proben von $d = 2,1$ nm bis $5,0$ nm bei der gleichen Temperatur von etwa 195 K auftreten. Bei dieser Temperatur findet somit der Linienformübergang der flüssigen Phase für alle Proben statt, was die charakteristische Peak-Korrelationszeit $\tau_p \approx 1 \mu s$ ergibt. Bei $T \approx 160$ K kommt es für alle Proben zu einem erneuten Abfall der Amplituden der flüssigen Anteile. Möglicherweise könnte dieser ein Anzeichen für einen weiteren, schnelleren Bewegungsprozess sein. Jedoch ähneln sich die beiden Zeitkonstanten bei sehr tiefen Temperaturen, wodurch eine zuverlässige Trennung beider Anteile, insbesondere wenn ebenfalls für die Komponente mit der kürzeren Zeitkonstante eine gestreckte SGR berücksichtigt werden muss, nicht mehr gewährleistet.

Betrachtet man nun die kristallinen Anteile $R_s p_s$, welche in Abb. 36 c) aufgetragen sind, erkennt man für $d = 2,4$ nm ein Minimum bei etwa $T = 205$ K und für $d = 3,3$ nm eines bei $T = 215$ K. Für $d = 2,1$ nm verschwindet die kristalline Phase bei $T = 205$ K, sodass die Temperatur des Linienformübergangs nicht überschritten wird. Bei $d = 5,0$ nm deutet sich ein Minimum bei etwa $T = 250$ K gerade an. Bei etwas

tieferen Temperaturen erkennt man in den Spektren erste Anzeichen von *Pake-Linien*. Für den Temperaturbereich darüber lassen sich die beiden Signalanteile durch eine unterschiedliche SGR jedoch nicht mehr trennen, da die Werte der beiden Zeitkonstanten $T_{1,l}$ und $T_{1,s}$ bei hohen Temperaturen ebenfalls zusammenlaufen. Während oberhalb von $T \approx 170$ K erwartungsgemäß mit größeren Porendurchmessern systematisch ansteigende Amplituden der Eisanteile einhergehen, laufen diese im Temperaturbereich darunter zusammen und steigen selbst für $d = 2,1$ nm bei ganz tiefen Temperaturen über einen Wert von 0,6 hinaus an. Unklar ist ob bei diesen Temperaturen der langsam relaxierende Anteil mit $T_{1,s}$ alleine der kristallinen Phase zugeordnet werden kann, was bedeuten würde, dass ein Großteil an internem Eis in allen Proben vorhanden sein müsste. Möglicherweise findet bei solch tiefen Temperaturen auch bei der ^2H -NMR ein Magnetisierungstransfer durch homonukleare DW zwischen beiden Wasserphasen statt. Bei ^1H -Messungen, welche im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, ließ sich im Zwei-Phasen-Regime schon bei höheren Temperaturen eine einstufigen SGR beobachten, was als ein solcher Austausch der Magnetisierung gedeutet wird. Allerdings erfolgt ein solcher Magnetisierungstransfer im Fall von ^1H -Kernen deutlich schneller als in dem von ^2H -Kernen. Bei sehr tiefen Temperaturen zeigen sich hinsichtlich der ^2H -SGR nur noch geringe Unterschiede zwischen beiden Zeitkonstanten. Aufgrund der schlechten Trennbarkeit müssen die Ergebnisse bei sehr tiefen Temperaturen etwas mit Vorsicht behandelt werden.

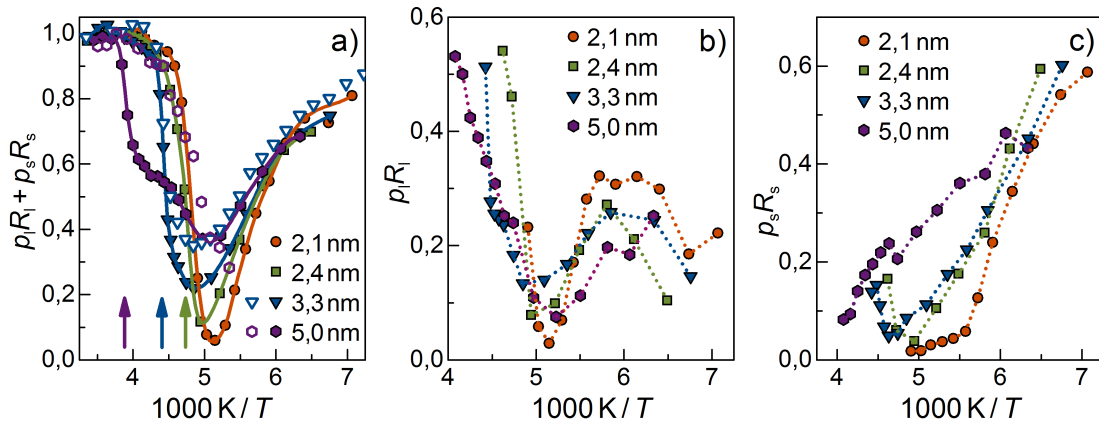


Abb. 36: Signalamplituden aus SE-Messungen zusammengesetzt aus dem Produkt der Reduktionsfaktoren R_l , R_s und der Anteile der Moleküle in den entsprechenden Phasen p_l , p_s , über der reziproken Temperatur dargestellt. In a) sind auf 1 normierte Gesamtamplituden $R_l p_l + R_s p_s$ für unterschiedliche Porendurchmesser von $d = 2,1$ nm bis $5,0$ nm mit einem Füllgrad $F = 100\%$ (geschlossene Symbole) aufgetragen. Zusätzlich sind solche für teilgefüllte Poren (offene Symbole) mit $d = 4,0$ nm und $F = 15\%$ sowie $d = 3,3$ nm und $F = 18\%$ gezeigt. Die Schmelztemperaturen sind durch die Pfeile gekennzeichnet. In b) sind für $F = 100\%$ die Signalanteile $R_l p_l$ der flüssigen Phase und in c) die der kristallinen Phase aufgetragen.

7.2.3 ^2H -STE an Wasser in Silikaporen

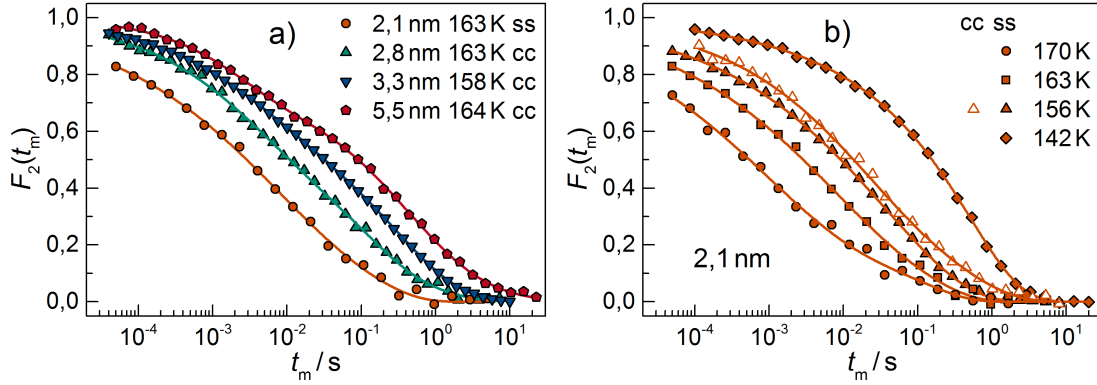


Abb. 37: Korrelationsfunktionen F_2 der D_2O -Reorientierung in Silikamatrizen mit $d = 2,1$ nm mit einer Evolutionszeit $t_e = 6\mu\text{s}$ und mit $d = 2,8$ nm bis $5,5$ nm mit $t_e = 9\mu\text{s}$, aufgetragen über die Mischzeit t_m . Gezeigt sind sowohl Ergebnisse für die *Spin-Alignment-Sequenz* (ss) F_2^{ss} als auch solche für die *Zeeman-Sequenz* (cc) F_2^{cc} . In a) ist jeweils F_2^{ss} oder F_2^{cc} für $d = 2,1$ nm bis $5,5$ nm gezeigt. Die entsprechende Temperatur, Pulssequenz und der Porendurchmesser sind in der Legende angegeben. Die Linien zeigen die bimodale Anpassung mit Gl. (94). In b) sind Korrelationsfunktionen F_2^{ss} (geschlossene Symbole) für $d = 2,1$ nm für unterschiedliche Temperaturen aufgetragen. Zusätzlich ist zum Vergleich F_2^{cc} bei einer Temperatur gezeigt. Die Linien stellen einstufige Anpassungen mit Gl. (94) dar.

Unterhalb von $T = 180$ K werden ^2H -STE-Experimente durchgeführt, um Korrelationsfunktionen $F_2^{\text{ss,cc}}(t_m)$ der Reorientierung von D_2O in Silikamatrizen mit unterschiedlichen Porendurchmessern zu analysieren. Um störende Beiträge von externem Eis zu vermeiden, werden ausschließlich Proben ohne überschüssiges Wasser untersucht. Die verwendete Evolutionszeit beträgt im Fall der $2,1$ nm-Poren $t_e = 6\mu\text{s}$, in dem aller anderen Porengrößen $t_e = 9\mu\text{s}$. Im untersuchten Temperaturbereich befinden sich die Systeme stets im Zwei-Phasen-Regime, sodass sich das Echosignal durch Superposition der Anteile beider Phasen ergibt, was an den Beispielen für $F_2^{\text{ss,cc}}(t_m)$ für verschiedene Porendurchmesser von $d = 2,1$ nm bis $5,5$ nm in Abb. 37 a) verdeutlicht ist. Man erkennt, dass die Echoabfälle $F_2^{\text{ss,cc}}$ für $d > 2,1$ nm sowohl Beiträge der flüssigen als auch solche der kristallinen Phase enthalten und dass der relative Anteil von internem Eis mit größerem d systematisch ansteigt. Dabei liegen die Abfälle beider Beiträge nicht deutlich voneinander getrennt vor. Vergleichend werden sowohl Experimente mit der *Zeeman*- als auch mit der *Spin-Alignment-Sequenz* durchgeführt, wobei die zweitgenannte sich nur für die kleinsten Porendurchmesser von $d = 2,1$ nm als eine ebenfalls geeignete Methode erweist, da für diese Porengröße im Grunde einstufige Abfälle³⁴ beobachtet werden. Das bedeutet, dass sich im STE der geringe kristalline Anteil nicht auflösen lässt. Für alle größeren Porendurchmesser ermöglicht ausschließlich die Verwendung der *Zeeman-Sequenz* die Bestimmung von τ_p , da in diesem Fall

³⁴ Unaufgelöste Eisbeiträge werden bei der Kurvenanpassung durch erhöhte F_∞ -Werte kompensiert.

bei der bimodalen Anpassung mit Gl. (94), durch Einsetzen der Ergebnisse aus begleitenden SGR-Messungen die Anzahl der freien Parameter reduziert werden kann. Diese Vorgehensweise ermöglicht es τ_p für beide Wasserphasen zu untersuchen. Diese werden dann jeweils für verschiedene Temperaturen bestimmt, was am Beispiel von $d = 2,1 \text{ nm}$ in Abb. 37 b) veranschaulicht ist. Man erkennt, wie sich mit zunehmender Temperatur die Abfälle der Korrelationsfunktionen zu kürzeren Mischzeiten t_m verschieben. Bei einer Temperatur ist ebenfalls der Vergleich zwischen F_2^{ss} und F_2^{cc} gezeigt. Für beide Pulsfolgen zeigt sich annähernd der gleiche Kurvenverlauf.

Da mit dem bimodalen Echoabfall eine hohe statistische Ungenauigkeit einhergeht, wird versucht durch teilrelaxierte Messungen die Beiträge des flüssigen Wassers zu selektieren und die des internen Eises möglichst zu unterdrücken. Dabei wird mit einer dem STE vorausgehenden *Saturation-Recovery*-Sequenz und der Wahl der Relaxationsdauer t_r die initiale Magnetisierung für beide Anteile festgelegt. Dadurch können in der STE-Messung solche Beiträge mit deutlich längeren SGR-Zeitkonstanten als t_r unterdrückt werden, sodass diese im Idealfall vernachlässigbar sind. In früheren ^2H -STE-Studien wurden auf diese Weise teilrelaxierte Messungen mit $t_r < T_{1,s}$ verwendet [183, 182, 176]. Die Methode ist für den Fall $T_{1,l} \ll t_r \ll T_{1,s}$ geeignet, in dem sich beide Zeitkonstanten deutlich voneinander unterscheiden. Bei sich ähnelnden Zeitkonstanten $T_{1,l} \not\ll T_{1,s}$ und einer zudem gestreckten SGR mit $\beta_{1,l} < 1$, kann diese Methode zu systematischen Fehlern führen, wenn eine effektive Unterdrückung der Eisbeiträge nur mit $t_r \leq T_{1,l}$ möglich ist. In diesem Fall werden ebenfalls Magnetisierungsanteile der flüssigen Phase mit langsamer Dynamik unterdrückt, sodass dann solche Magnetisierungsanteile, welche den längsten τ_2 aus der Verteilung $G(\log \tau_2)$ entsprechen, nicht mehr zum Experiment beitragen. Da die Untersuchung der SGR zeigt, dass bei tiefen Temperaturen eher die zweite Situation zutrifft, wird die Rolle von t_r im Folgenden zunächst genauer studiert.

In Abb. 38 a) sind Korrelationsfunktionen $F_2^{cc}(t_m)$ für unterschiedliche t_r beispielhaft für $d = 2,8 \text{ nm}$ bei $T = 153 \text{ K}$ gezeigt. Bei solch tiefen Temperaturen liegen für die beiden Anteile sehr ähnliche SGR-Zeitkonstanten vor und der Magnetisierungsaufbau der flüssigen Phase ist deutlich gestreckt. Man erkennt, dass sich $F_2^{cc}(t_m)$ mit reduzierten t_r systematisch zu kürzeren t_m verschiebt. Im eingesetzten Teilbild in Abb. 38 sind die aus den Parametern der Anpassung β_K und τ_K errechneten Zeitkonstanten τ_p in Abhängigkeit von t_r aufgetragen. Man erkennt, wie sich diese infolge der kurzen Relaxationsdauer t_r drastisch verkürzen. Ebenfalls aufgetragen sind Ergebnisse für τ_p aus einer einstufigen Auswertung, entsprechend der Vorgehensweise in [182]. Anhand der Daten wird deutlich, dass sich auch mit dieser Methode verkürzte Zeitkonstanten ergeben. Abb. 38 b) zeigt den Effekt der Teilrelaxation auf die Ergebnisse für τ_p in Abhängigkeit der Temperatur. Für die beiden Beispiele $d = 2,8 \text{ nm}$ und $5,5 \text{ nm}$ erkennt man, dass sich im Fall der teilrelaxierten Messungen eine scheinbar geringere Aktivierungsenergie ergibt, was dadurch begründet ist, dass bei niedrigeren Temperaturen Verluste von Anteilen mit langsamer Dynamik zunehmend an Bedeutung gewinnen. Teilrelaxierte Messungen im Fall deutlich gestreckter SGR sind somit sehr bedenklich für eine zuverlässige Bestimmung von τ_p .

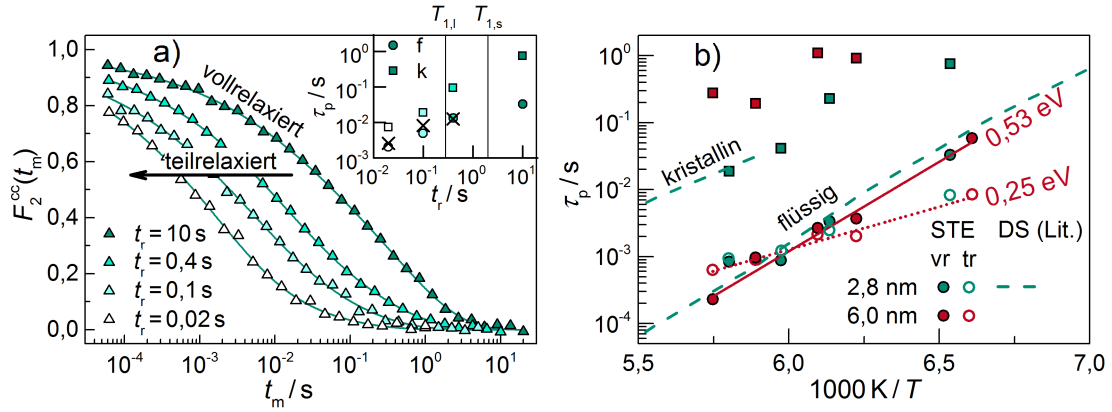


Abb. 38: Vergleich von STE-Ergebnissen aus teil- und vollrelaxierten Messungen mit $t_e = 9 \mu\text{s}$ an D_2O in Silikaporen mit $d = 2,8 \text{ nm}$ (C14) und $5,5 \text{ nm}$. In a) ist für $d = 2,8 \text{ nm}$ bei $T = 153 \text{ K}$ jeweils $F_2^{\text{cc}}(t_m)$ für unterschiedliche t_r über t_m dargestellt. Im eingesetzten Teilbild sind Zeitkonstanten τ_p für die flüssige (f: Kreise) und für die kristalline (k: Quadrate) Phase aus bimodalen Anpassungen mit Eq. (94) zusammen mit Ergebnissen aus einer einstufigen Anpassung (Kreuze) in Abhängigkeit von t_r aufgetragen. $T_{1,l}$ und $T_{1,s}$ sind durch vertikale Linien gezeigt. In b) ist für $d = 2,8 \text{ nm}$ und $5,5 \text{ nm}$ τ_p für die flüssige (Kreise) und für die kristalline Phase (Quadrate) über die reziproke Temperatur aufgetragen. Es sind sowohl Ergebnisse aus voll- (ausgefüllte Symbole) als auch aus teilrelaxierten STE-Messungen (offene Symbole) präsentiert. Die durchgezogene Linie stellt eine Anpassung mit einem Arrhenius-Gesetz Gl. (26) an die Ergebnisse für $d = 5,5 \text{ nm}$ aus vollrelaxierten Messungen und die gepunktete an solche aus teilrelaxierten Messungen dar. Zum Vergleich sind für beide Wasserphasen Ergebnisse aus einer früheren DS-Studie an C14* mit $d = 2,8 \text{ nm}$ (gestrichelte Linien) dargestellt [124].

Ein Vergleich der Ergebnissen aus vollrelaxierten STE-Messungen mit denen einer früheren DS-Studie an D_2O in $2,8 \text{ nm}$ -Poren (C14*) zeigt sowohl für die flüssigen als auch für die kristallinen Anteile eine gute Übereinstimmung, was man ebenfalls in Abb. 38 b) erkennt [124]. Für $d = 5,5 \text{ nm}$ ergeben sich für die kristalline Phase etwas längere τ_p im Vergleich zu $d = 2,8 \text{ nm}$. Diese Beobachtung ist in Einklang mit dem Befund einer langsameren SGR für internes Eis in $5,0 \text{ nm}$ - und $5,5 \text{ nm}$ -Poren, sowie mit den Ergebnissen aus der LFA, welche ebenfalls auf eine langsamere Reorientierungsdynamik des internen Eises in großen Poren schließen lassen.

Für die Streckungsparameter $\beta_K \approx 0,4$ der flüssigen Phase lässt sich im Rahmen der Messgenauigkeit keine signifikante Abhängigkeit von d feststellen. Aufgrund der überlagerten Eisbeiträge, welche sich nicht vollständig durch Teilrelaxation unterdrücken lassen, erscheint es für D_2O in MCM-41 und SBA-15 nicht möglich verlässliche F_∞ -Werte zu bestimmen und anhand dieser die Abhängigkeit von t_e bzw. eine mögliche Anisotropie zu untersuchen.

Da sich zeigt, dass es möglich ist, aus vollrelaxierten Messungen zuverlässige Resultate für die flüssigen und darüber hinaus auch für die kristallinen Anteile zu gewinnen und

um auszuschließen, dass eine zu kurze Relaxationsdauer $t_r < T_1$ die Ergebnisse für τ_p beeinflusst, werden im Folgenden ausschließlich vollrelaxierte Messungen verwendet. Die Ergebnisse für τ_p werden für alle untersuchten d gemeinsam mit solchen aus anderen Methoden in Kap. 7.2.5 präsentiert.

Für $d = 9,4$ nm wird das STE-Signal vom Eisbeitrag dominiert, dessen Dynamik laut der Interpretation der SGR-Ergebnissen deutlich langsamer ist als in den anderen Poren. Es hat sich gezeigt, dass im Temperaturbereich unterhalb von $T = 180$ K der zeitliche Abfall von $F_2^{cc}(t_m)$ für $d = 9,4$ nm im Wesentlichen alleine durch die SGR verursacht wird, weshalb genauere Informationen über die Molekulardynamik nicht zugänglich sind. Lediglich kann ausgesagt werden, dass diese scheinbar im Vergleich zu allen anderen untersuchten Proben deutlich langsamer ist.

7.2.4 DS an Wasser in Silikaporen

Ergänzend zu den vorangegangenen Studien der Wasserreorientierung in Silikaporen mit der Kombination unterschiedlicher ^2H -NMR-Methoden finden nun ebenfalls DS-Untersuchungen statt. Diese haben den Vorteil gegenüber den isochronen Experimenten der SGR sowie der LFA, dass in einem ausgedehnten Frequenzfenster unterschiedliche Prozesse frequenz aufgelöst analysiert werden können. Dabei werden DS-Messungen an D_2O in MCM-41-Poren mit $d = 2,1$ nm (C10) an der *TU Darmstadt* im Frequenzbereich von $\nu = 0,1$ Hz bis 1 MHz durchgeführt. Untersuchungen der Wasserdynamik in 2,8 nm-Poren (C14) finden dagegen an zwei unterschiedlichen Aufbauten der *Universidad del Pais Vasco* statt, sodass der Frequenzbereich bis in den Gigahertzbereich erweitert werden kann.

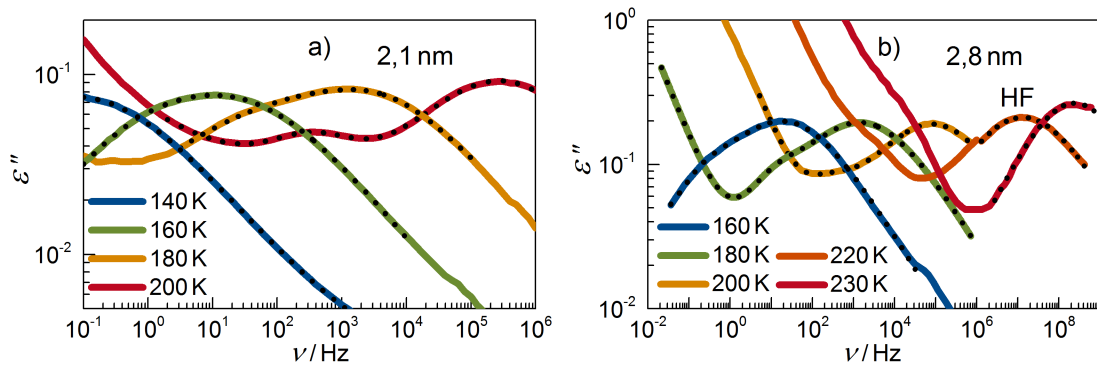


Abb. 39: Dielektrische Spektren für D_2O in MCM-41. Die gepunkteten Linien stellen jeweils Anpassungen des Imaginärteils aus Gl. (32) dar, wobei speziell eine Summe aus zwei CC-Funktionen für die beiden poreninternen Wasserphasen und einem Potenzgesetz, welches jeweils die Ausläufer von *Maxwell-Wagner*-Prozessen beschreibt, verwendet wurde. In a) ist $\epsilon''(\nu)$ für $d = 2,1$ nm und in b) für $d = 2,8$ nm bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen. Im Fall von $d = 2,8$ nm setzt sich bei $T = 220$ K und 230 K der Frequenzbereich aus den jeweiligen Bereichen zweier separater Messaufbauten zusammen.

In Abb. 39 sind für beide Porendurchmesser dielektrische Spektren gezeigt. Aufgetragen sind dabei die Imaginärteile der Suszeptibilität $\epsilon''(\nu)$ über die Frequenz ν bei unterschiedlichen Temperaturen. Man erkennt, dass im Fall beider Proben jeweils zwei Prozesse in den gezeigten Temperaturbereichen durch das experimentelle Frequenzfenster laufen. Diese beiden Prozesse werden den Hauptprozessen der Reorientierung beider Wasserphasen zugeordnet. Falls diese Interpretation korrekt ist, bedeutet das, dass in den DS-Untersuchungen ebenfalls für $d = 2, 1$ nm die Existenz von internem Eis nachgewiesen ist, was in Einklang mit dem Befund einer bimodalen SGR ist. Zusätzlich sind im Niederfrequenzbereich weitere Prozesse, welche als *Maxwell-Wagner-Prozesse* interpretiert werden sowie Beiträge der DC-Leitfähigkeit vorhanden, vgl. Kap. 5.2. Diese Prozesse sind hier nicht weiter Gegenstand der Forschung und sind ausführlich für DS-Experimente an Wasser in MCM-41 in der Literatur beschrieben [124]. In Abb. 39 b) erkennt man, dass mit der DS-Studie der Temperaturbereich oberhalb und unterhalb des häufig bei $T \approx 220$ K vermuteten FST zugänglich ist. Dabei kann eine mögliche Änderung der Form von $\epsilon''(\nu)$ beim Überqueren von T_m direkt beobachtet werden. Die DS-Studie ermöglicht also für $d = 2,8$ nm die Bestimmung von τ_p auch in direkter Umgebung von T_m .

Die sich jeweils aus der Anpassung mit Gl. (32) ergebenden CC-Breitenparameter des Hauptprozesses der flüssigen γ_l und der kristallinen Anteile γ_s sind in Abb. 40 über die reziproke Temperatur aufgetragen. Man erkennt, dass γ_l für beide Porendurchmesser ähnliche Werte aufweist. Dabei werden diese mit sinkenden Temperaturen etwas kleiner. Im Fall von $d = 2,8$ nm ergibt sich $\gamma_l = 0,6$ oberhalb von T_m für die höchste Temperatur bei 240 K und $\gamma_l = 0,48$ im Bereich niedriger Temperaturen, was einem etwas höheren Wert als $\beta_K \approx 0,4$ entspricht, der sich für die flüssigen Anteile aus der ^2H -STE-Studie ergibt. Insbesondere für die größeren Poren werden für die kristallinen Anteile deutlich geringere Breiten beobachtet als für die flüssigen Phase, wobei γ_s über den untersuchten Temperaturbereich konstant ist. Für $d = 2,1$ nm ergeben sich mit $\gamma_s \approx 0,6$ etwas kleinere Werte, welche jedoch deutlich stärker streuen.

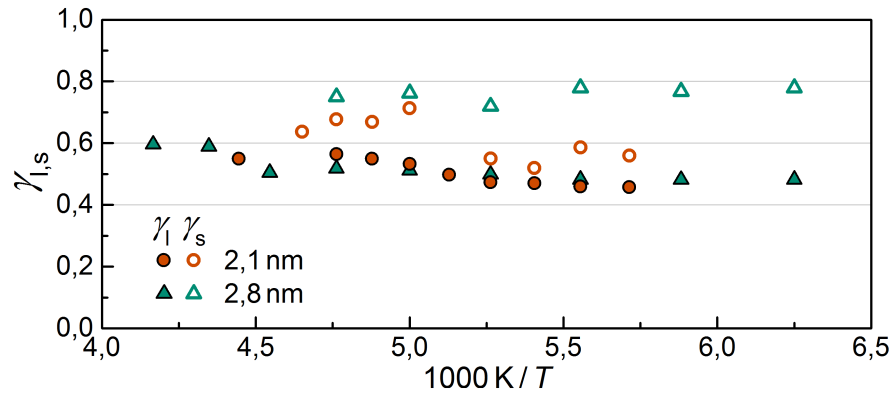


Abb. 40: CC-Breitenparameter der flüssigen γ_l (geschlossene Symbole) und kristallinen Wasserphase γ_s (offene Symbole) in MCM-41-Poren aus der Anpassung mit Gl. (32) an $\epsilon''(\nu)$ für verschiedene Temperaturen. Aufgetragen sind Ergebnisse für D_2O in C10 mit $d = 2,1$ nm (Kreise) und C14 mit $d = 2,8$ nm (Dreiecke).

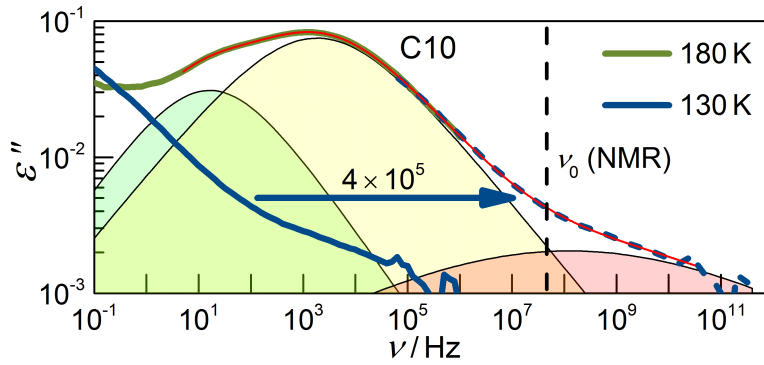


Abb. 41: Dielektrische Spektren für D_2O in C10 bei $T = 130\text{ K}$ (blaue durchgezogene Linie) und 180 K (grüne durchgezogene Linie). Das Spektrum für $T = 130\text{ K}$ ist durch Multiplikation der Frequenz mit $4 \cdot 10^5$ mit dem Spektrum für $T = 180\text{ K}$ überlagert (gestrichelte Linie). Die vertikale Linie markiert die bei der 2H -NMR verwendete Larmor-Frequenz $\nu_0 = 46\text{ MHz}$. Die rote Linie stellt eine Anpassung der Summe aus drei CC-Funktionen an das zusammengesetzte Spektrum und die Flächen darunter die jeweiligen Anteile dar.

Anhand des in Abb. 41 gezeigten Spektrums für $T = 130\text{ K}$ erkennt man, dass bei ganz tiefen Temperaturen ein Hochfrequenzflügel oder ein schnellerer β -Prozess in das Frequenzfenster schiebt, sodass die Form der Hochfrequenzflanke von der für den Hauptprozess angenommenen CC-Funktion abweicht. Wie man aus der Temperaturabhängigkeit von γ_1 erkennt, lassen sich im Bereich unterhalb von $T = 190\text{ K}$ mit dem Prinzip der Zeit-Temperatur-Superposition die dielektrischen Spektren unterschiedlicher Temperaturen durch Verschiebung auf der Frequenzachse überlagern, sodass sich daraus eine Masterkurve ergibt. Für $d = 2,1\text{ nm}$ wird dieses Prinzip angewendet. In Abb. 41 ist gezeigt, dass das Spektrum für $T = 130\text{ K}$ durch Multiplikation der Frequenz mit dem Faktor $4 \cdot 10^5$ mit einem Spektrum bei $T = 180\text{ K}$ überlagert werden kann. Man erkennt, dass ϵ'' ab $T = 180\text{ K}$ bei der in den 2H -NMR-Experimenten verwendeten Larmor-Frequenz ν_0 durch diesen Hochfrequenzanteil bestimmt würde, falls dieser der gleichen Temperaturabhängigkeit wie der Hauptprozess folgt. Es ist anzunehmen, dass dadurch das Abknicken der Temperaturabhängigkeit von $T_{1,l}$ im Bereich zwischen $T = 190\text{ K}$ und 180 K , siehe Abb. 27 erklärt werden kann. Unterhalb dieser Temperatur ist die SGR demnach nicht mehr durch die α -Relaxation bzw. durch den primären Prozess bestimmt.

7.2.5 Reorientierungskorrelationszeiten

In diesem Abschnitt werden die Peak-Korrelationszeiten τ_p der Rotationsdynamik präsentiert, welche sich aus den 2H -NMR-Experimenten, SGR, LFA und STE sowie aus der DS ergeben. Durch die Kombination der Ergebnisse verschiedener Methoden, welche in unterschiedlichen, experimentellen Zeitfenstern sensitiv auf molekulare Reorientierungen sind, ergeben sich Peak-Korrelationszeiten τ_p für D_2O in Silikaporen über einen Bereich von 12 Größenordnungen. In Abb. 42 sind Ergebnisse für τ_p beider Wasser-

phasen für unterschiedliche Porendurchmesser d aufgetragen. Man erkennt, dass die Resultate aller verwendeten Methoden für die gezeigten Beispiele hervorragend übereinstimmen. Darüber hinaus ist auch der Wert aus der Analyse der Reduktionsfaktoren (nicht aufgetragen) $\tau_p \gtrsim 1 \mu\text{s}$ jeweils bei $T = 195 \text{ K}$ in Einklang mit den Ergebnissen anderer Methoden. Zudem ergeben sich τ_p -Werte aus DS für einen langsameren Prozess, der der kristallinen-Phase zugeordnet wird. Ein Vergleich dieser mit den Resultaten aus der STE-Analyse für die kristalline Phase zeigt für $d = 2,8 \text{ nm}$ ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung.

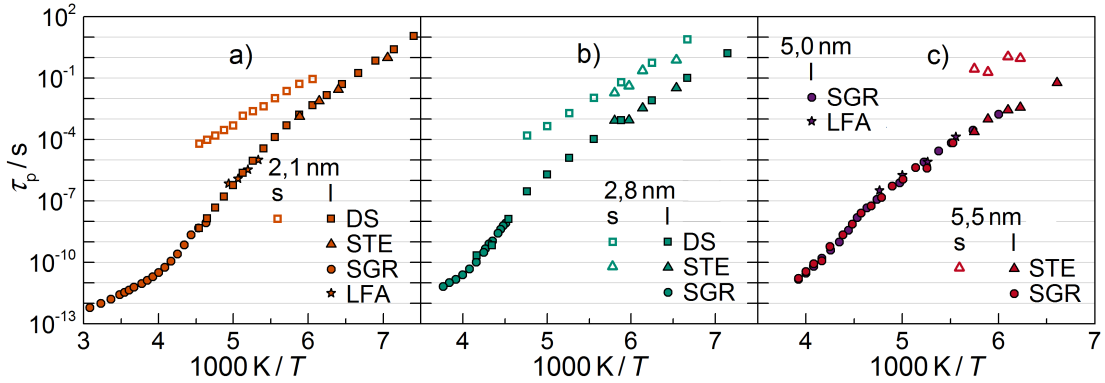


Abb. 42: Peak-Korrelationszeiten τ_p für flüssiges (l: geschlossene Symbole) und kristallinen (s: offene Symbole) D_2O in Silikaporen aus unterschiedlichen Experimenten. Gezeigt sind τ_p aus den ^2H -NMR-Methoden, SGR (Kreise), STE (Dreiecke), LFA (Sterne) sowie solche aus DS (Quadrate). In Teilbild a) sind Ergebnisse für MCM-41 (C10) mit $d = 2,1 \text{ nm}$, in b) für MCM-41 (C14) mit $d = 2,8 \text{ nm}$ und in c) jeweils für SBA-15 mit $d = 5,0 \text{ nm}$ (violette Symbole) sowie mit $d = 5,5 \text{ nm}$ (rote Symbole) präsentiert.

Peak-Korrelationszeiten τ_p für D_2O in Silikaporen mit unterschiedlichen Durchmessern von $d = 2,1 \text{ nm}$ bis $5,5 \text{ nm}$ sind gemeinsam in Abb. 43 aufgetragen. Erstaunlicherweise lässt sich beim Vergleich von τ_p aller untersuchter Proben keine signifikante Abhängigkeit vom Porendurchmesser erkennen. Darüber hinaus ist es bemerkenswert, dass sich die Ergebnisse ebenfalls nur schwach von denen für *Bulk*-Wasser unterscheiden [173]. An dieser Stelle ist es wichtig zu erwähnen, dass die genaue Form der spektralen Dichten im Hochtemperaturregime nicht bekannt sind. Diese geringen Unterschiede für τ_p zwischen D_2O im *Bulk* und in Silikaporen nahe Raumtemperatur könnten sogar durch gewisse Abweichungen der realen Verteilung $G(\log \tau_2)$ von einer perfekt symmetrischen CC-Verteilungen, wie sie bei der Auswertung der SGR angenommen wird, verursacht werden. Während die Ergebnisse für τ_p für Temperaturen in der Nähe des T_1 -Minimums weitestgehend von der verwendeten Form von J unabhängig ist, gewinnt diese mit größerem Abstand zunehmend an Einfluss auf die Ergebnisse von τ_p .

Für $d = 2,1 \text{ nm}$ bis $2,8 \text{ nm}$ kann die Temperaturabhängigkeit von τ_p über die VFT-Gleichung, Gl. (27) beschrieben werden. Eine Extrapolation der VFT-Beziehung zu niedrigeren Temperaturen würde bei $T \approx 190 \text{ K}$ mit $\tau_p = 10^2 \text{ s}$ einen Glasübergang

prognostizieren. Ob die Strukturrelaxation tatsächlich diesem Verhalten folgt, lässt sich alleine anhand der Analyse von $T_{1,\rho}$ der C10 bis C14-Proben nicht beantworten, da mit einsetzender Kristallisation eine Änderung des betrachteten Systems einhergeht und somit keine aussagekräftige Analyse nach dem Unterschreiten von T_m mehr möglich ist. Des Weiteren kann die SGR nicht mehr auf die Strukturrelaxation zurückgeführt werden, falls diese bei tiefen T von einem schnelleren sekundären Relaxationsprozess dominiert wird, siehe Abb. 41. Jedoch zeigen die Ergebnisse der DS-Studie für 2, 8 nm, dass die Breite γ_1 , sowie die dielektrische Stärke $\Delta\epsilon$ sich oberhalb und unterhalb von T_m nur wenig unterscheiden, was darauf schließen lässt, dass man oberhalb und unterhalb von T_m keine völlig unterschiedlichen Prozesse beobachtet.

Da interne Kristallisation für SBA-15 mit $d = 5,0$ und $5,5$ nm schon bei etwa $T_m = 260$ K eintritt und aus der DSC zumindest bis $T = 175$ K keine Anzeichen für weitere Kristallisation hervorgehen, wird angenommen, dass sich unterhalb von T_m die Form von $J_2^{(CC)}(\omega)$ nicht weiter ändert. Deshalb kann die Analyse der SGR für diese Proben noch bei tieferen Temperaturen erfolgen. Der Vergleich der τ_p für SBA-15 mit denen für C10 bis C14 zeigt, dass diese im gesamten Temperaturbereich übereinstimmen, obwohl unterhalb von T_m die Wassermoleküle innerhalb der dünnen Grenzflächenregion eingeschlossen sind. Für beide SBA-15-Materialien zeigt sich bei $T = 220$ K eine Änderung der Temperaturabhängigkeit von τ_p , welche nicht auf eine eintretende Kristallisation zurückgeführt werden kann, da mit $T_m = 260$ K die Koexistenz beider Wasserphasen schon für deutlich höhere Temperaturen sichergestellt ist.

Im tief unterkühlten Temperaturregime geben STE- sowie DS-Daten Aufschluss über die Reorientierungsdynamik. Jeweils für beide Wasserphasen ergeben sich τ_p aus bimodalen Anpassungen mit Gl. (94) an die STE-Abfälle sowie mit Gl. (32) an die dielektrischen Spektren. In Abb. 43, sieht man, dass die Rotationsdynamik der flüssigen Phase in diesem Temperaturbereich ebenfalls unabhängig von d ist. Für alle untersuchten MCM-41- und SBA-15-Matrizen mit Porendurchmesser im Bereich von $d = 2,1$ nm bis $5,5$ nm folgen die Peak-Korrelationszeiten τ_p aus beiden Methoden einem gemeinsamen *Arrhenius-Gesetz* mit einer Aktivierungsenergie von $E_A = 0,5$ eV. Darüber hinaus ähneln die τ_p -Werte für Wasser in Silikaporen bei tiefen Temperaturen ebenfalls denen für deuteriertes *Bulk*-eHDA und protoniertes *Bulk*-LDA [125].

Die Peak-Korrelationszeiten τ_p der kristallinen Phase liegen nur etwa zwei Größenordnungen über denen der flüssigen Phase, wobei für $d = 5,5$ nm Erstere etwas länger sind als im Fall der kleineren MCM-41-Poren. Die aus STE- und DS-Messungen gewonnenen Resultate für τ_p stimmen mit denen aus DS an internem Eis in den C14*-Poren überein [124]. Aufgrund der Vielzahl an freien Parametern bei der Anpassung und dem zusätzlichen Einfluss der SGR auf den Echoabfall sind die Ergebnisse aus der STE-Studie, insbesondere für die langsame Komponente, jedoch mit einer relativ hohen statistischen Ungenauigkeit behaftet. Deshalb kann für die interne Eiskomponente anhand der STE-Ergebnisse keine präzise Aussage über die Porengrößenabhängigkeit erfolgen. Aufgrund der guten Übereinstimmung mit den DS-Resultaten lässt sich aber dennoch folgern, dass zwar für die langsame Wasserspezies eine starke Porengrößen-

abhängigkeit von deutlich mehr als einer Größenordnungen auszuschließen ist, sich jedoch aus allen durchgeführten NMR-Experimenten übereinstimmend eine langsamere Dynamik der kristallinen Komponente im Fall der größeren Poren in SBA-15 ergibt.

Da eine Extrapolation der VFT-Beziehung aus den SGR-Daten einen Glasübergang nahe $T = 190\text{ K}$ vorhersagt, stellt sich die Frage, ob in den STE- und DS-Studien der nicht-kristalline Anteil bei tieferen Temperaturen überhaupt noch in einem flüssigen Zustand vorliegt, oder ob dieser schon in einen glasartigen Zustand übergegangen ist und man in diesem Temperaturbereich lediglich eine sekundäre β -Relaxation untersucht.

In Abb. 43 b) sind Literaturdaten aus vorangegangenen DS-Untersuchungen an H_2O und D_2O in MCM-41 für $d = 2,8\text{ nm}$ und $3,6\text{ nm}$ aufgetragen [208, 87, 124]. Der Vergleich dieser mit den τ_p -Ergebnissen aus denen dieser Arbeit zeigt ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung, was nicht nur zeigt, dass die Reorientierung nur wenig von der Porengröße abhängig ist, es bestätigt ebenso den Befund, dass Unterschiede zwischen der H_2O - und D_2O -Dynamik sehr gering sind im *Confinement* [124]. Dagegen zeigen sich wesentlich stärkere Isotopeneffekte für die Dynamik von *Bulk*-Wasser bei tiefen Temperaturen [62, 159], siehe Abb. 6 aus Kap. 3.

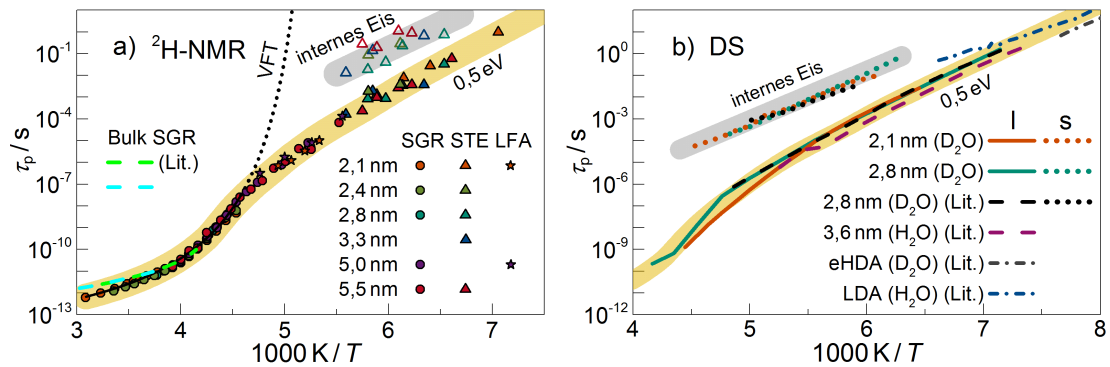


Abb. 43: Peak-Korrelationszeiten τ_p für D_2O in MCM-41 und SBA-15 mit unterschiedlichen Porendurchmessern d . In a) sind Ergebnisse aus kombinierten ^2H -NMR-Experimenten SGR, LFA und STE aufgetragen. Die schwarze Linie zeigt eine VFT-Anpassung der SGR-Daten für $d = 2,1\text{ nm}$ bei $T > 225\text{ K}$ mit Extrapolation für $T < 225\text{ K}$ (gepunktete Linie). Gezeigt sind ebenfalls ^2H -SGR-Ergebnisse für flüssiges *Bulk*- D_2O aus dieser Arbeit (blaue, gestrichelte Linie), ergänzt mit Literaturdaten für tiefere T (grüne Linie) [173]. In b) sind τ_p -Ergebnisse für die flüssige (l) und die kristalline Komponente (s) aus DS präsentiert. Zum Vergleich sind DS-Ergebnisse aus früheren Studien an D_2O in C14* mit $d = 2,8\text{ nm}$ (schwarze Linien) und an H_2O in C18 mit $d = 3,64\text{ nm}$ (violette Linie) gezeigt [124, 87]. Außerdem sind DS-Daten für deuteriertes *Bulk*-eHDA (graue Linie) und protoniertes *Bulk*-LDA (blaue Linie) aufgetragen [125]. Alle Ergebnisse aus STE und DS folgen unterhalb von $T = 180\text{ K}$ einem Arrhenius-Gesetz mit $E_A = 0,5\text{ eV}$. Der gelbe Balken verdeutlicht das universelle Verhalten der flüssigen Phase bei allen verglichenen Proben und der graue das der kristallinen Phase. In a) und b) stellen diese Balken jeweils den selben Verlauf für $\tau_p(T)$ dar.

7.3 Selbstdiffusion von Wasser in Silikaporen

Mit der SFG-NMR wird die Selbstdiffusion von Wasser in Silikaporen für unterschiedliche Porendurchmesser von $d = 2,1$ nm bis $5,5$ nm studiert. Da unterschiedliche Einflussfaktoren möglicherweise auf die Ergebnisse der Diffusionskoeffizienten einwirken können, werden solche im Folgenden zunächst genauer untersucht. Bei den durchgeführten Experimenten ist zu berücksichtigen, dass molekulare Verschiebungen auf etwa der gleichen Größenordnung wie die Porenlänge l untersucht werden, vgl. Kap. 6.1.1, sodass, insbesondere für lange Mischzeiten t_m , ein wesentlicher Anteil der Moleküle die Porenden erreichen wird. Dann kann der Unterschied zwischen offenen und verschlossenen Poren von großer Bedeutung sein, sodass Wassermoleküle diese verlassen können oder auch nicht. Bei unverschlossenen Porenden können die Ergebnisse durch ein Zusammenwirken von Diffusion in den Poren und außerhalb dieser resultieren. Bei verschlossenen Porenden legt l die Schranke maximaler Verschiebungen fest, was zu Abweichungen vom *Gausschen Propagator* bei sehr langer Mischzeit führen würde, einhergehend mit reduzierten Diffusionskoeffizienten. Um einen möglichen Einfluss der geometrischen Einschränkungen zu untersuchen, werden Diffusionsmessungen auf unterschiedlichen Zeit- und Längenskalen durchgeführt. Desweiteren kann ein Magnetisierungstransfer durch homonukleare DW zwischen der Eismatrix und dem poreninternen Wasser von vornherein nicht zweifelsfrei ausgeschlossen werden, vgl. Kap. 5.3.2. Um einen solchen Effekt auszuschließen, finden ebenfalls ^2H -Messungen an D_2O statt, da die DW zwischen ^2H - deutlich geringer als bei ^1H -Kernen ist.

Der Einfluss der Eismatrix wird nun anhand von Vergleichsmessungen an Proben mit offenen und solchen mit verschlossenen Porenden untersucht³⁵. Aufgrund der schmalen Porengrößenverteilung und einem Porendurchmesser $d = 2,8$ nm, der zwischen denen der anderen Silikamaterialien liegt, siehe Abb. 21, bietet sich MCM-41, C14* an. In Abb. 44 sind Abfälle der normierten Echoamplituden $S(t_m)/S(0)$ für verschlossene und offene Porenden dargestellt. Für den Fall verschlossener Poren erkennt man die gute Beschreibung der Messdaten für unterschiedliche t_e durch eine globale Anpassung³⁶ mit dem 1D-Diffusions-Modell, Gl. (102). Das spricht dafür, dass die geometrische Einschränkung bei Diffusionsmessungen auf der größten³⁷ Längenskala mit $q^{-1} \approx 650$ nm bei $t_e = 100 \mu\text{s}$ noch keine entscheidende Rolle spielt. Daraus resultieren Diffusionskoeffizienten D_p für Verschiebungen parallel zur Porenachse. Im Fall offener Poren ergibt sich im Gegensatz dazu keine angemessene Anpassung der experimentellen Daten mit dem 1D-Modell. Zusätzlich zur Diffusion in axialer Richtung müssen für solche Proben molekulare Verschiebungen senkrecht zur Porenachse berücksichtigt werden. Aus einer Anpassung mit Gl. (103) erhält man zusätzlich Diffusionskoeffizienten für senkrechte Verschiebungen D_s . Da die Echoabfälle nicht dem charakteristischen Verlauf bei ausschließlicher Diffusion entlang der Kanäle entsprechen, wird deutlich, dass ohne externe Eismatrix Diffusion zwischen den Silikapartikeln eine entscheidende Rolle einnimmt.

³⁵ ^1H -Diffusion in $2,8$ nm-Poren wird im Rahmen der Masterarbeit von Edda Klotz untersucht [113].

³⁶ Global bedeutet gleicher gemeinsamer Parameterwert für alle Kurven.

³⁷ Für die kürzeste verwendete Evolutionszeit von $10 \mu\text{s}$ ist der Echoabfall allein durch SGR verursacht.

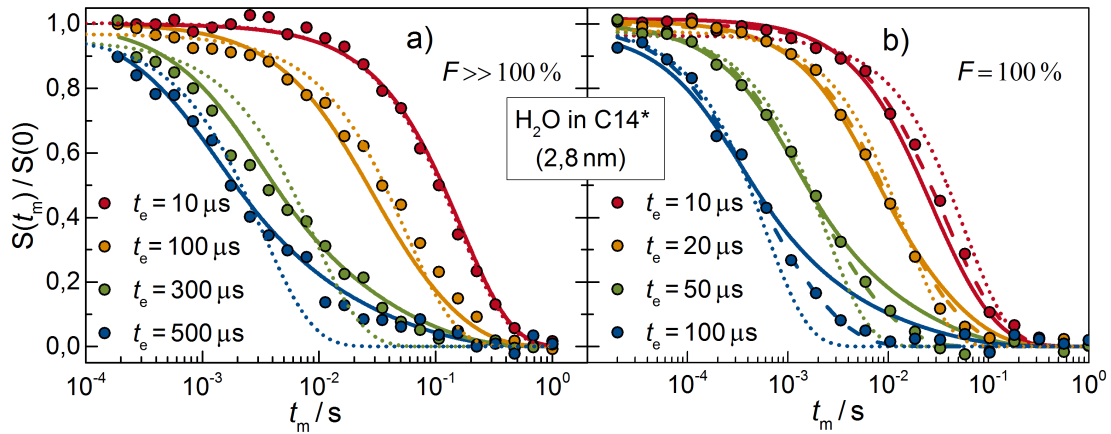


Abb. 44: Vergleich von SFG-STE-Messungen der Selbstdiffusion von H_2O in offenen und verschlossenen MCM-41-Poren (C14*). Aufgetragen ist jeweils der Abfall der normierten Echoamplitude $S(t_m)/S(0)$ über t_m bei unterschiedlichen t_e . In a) sind experimentelle Daten (Symbole) für eine Probe mit einem Füllgrad $F \gg 100\%$ (verschlossene Porenenden), gemessen bei $T = 250\text{ K}$ mit $g = 57\text{ T/m}$, präsentiert. Durchgezogene Linien zeigen eine globale Anpassungen mit dem 1D-Diffusions-Modell, Gl. (102) und gepunktete Linien eine solche für isotrope Diffusion, Gl. (101). In b) sind Ergebnisse für $F = 100\%$ (offene Porenenden) bei $T = 260\text{ K}$ mit $g = 176\text{ T/m}$ dargestellt. Die gestrichelten Linien zeigen eine Anpassung mit dem Modell einer anisotropen Diffusion, Gl. (103), welches ebenfalls molekulare Verschiebungen senkrecht zur Porenachse einschließt. Zum Vergleich sind Anpassungen bei Annahme von isotroper Diffusion (gepunktete Linien) sowie der von 1D-Diffusion (durchgezogene Linien) verdeutlicht.

Als nächstes wird untersucht³⁸, ob sich über den zu erwartenden Isotopeneffekt hinaus weitere Unterschiede zwischen den Ergebnissen aus ^1H - und ^2H -Diffusionsmessungen ergeben. Für diesen Vergleich finden ^2H -Messungen an D_2O in verschlossenen MCM-41-Poren mit $d = 2,8\text{ nm}$ (C14*) statt. Insbesondere soll überprüft werden, ob ein Magnetisierungstransfer zwischen der Eismatrix und dem Poreninneren durch homonukleare DW ausgeschlossen werden kann. Einhergehend mit dem kleineren Wert des gyromagnetischen Verhältnisses $\gamma_{^2\text{H}}$ erfolgen die Messungen an ^2H -Kernen außerdem auf größeren Längenskalen, was ebenfalls die Ergebnisse für D_p beeinflussen kann. Beispiele für Ergebnisse aus ^2H -SFG-STE-Messungen sind in Abb. 45 dargestellt. Es wird sowohl in Teilbild a) $S(t_m)/S(0)$ bei unterschiedlichen t_e als auch in Teilbild b) $S(t_e)/S(0)$ bei unterschiedlichen t_m gezeigt. Alle Echokurven $S(t_m)/S(0)$ und $S(t_e)/S(0)$ lassen sich durch eine globale Anpassung mit dem 1D-Diffusionsmodell mit einem gemeinsamen Diffusionskoeffizient beschreiben. Auch im Fall der D_2O -Diffusion ermöglicht das 1D-Modell also eine angemessene Beschreibung der Messdaten. Man erkennt außerdem, dass sich grundsätzlich für die SFG-STE-Messungen eine Variation von t_m oder von t_e gleichermaßen zur Bestimmung von D_p eignet.

³⁸ Die ^2H -SFG-Messungen werden im Rahmen der Masterarbeit von Simon Schoner durchgeführt [189].

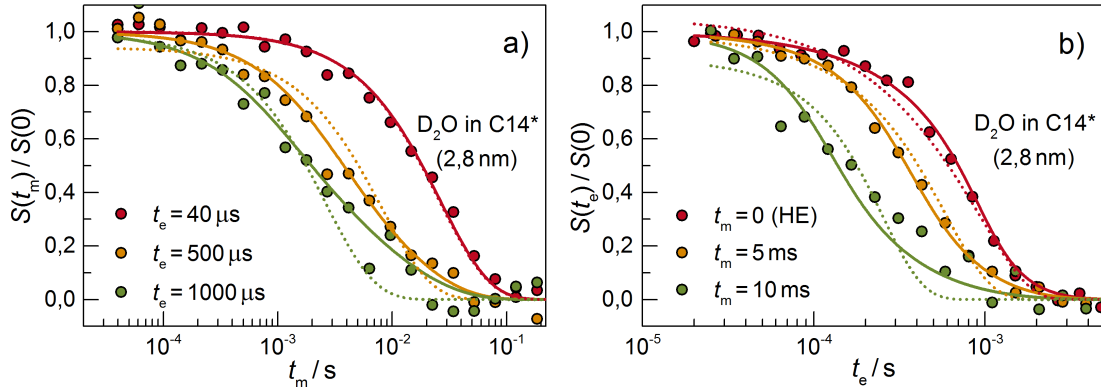


Abb. 45: ^2H -SFG-Messung an D_2O in MCM-41, C14* mit verschlossenen 2,8 nm-Poren mit $g = 146 \text{ T/m}$ bei $T = 260 \text{ K}$. In Teilbild a) ist die normierten STE-Amplitude $S(t_m)/S(0)$ über t_m bei unterschiedlichen t_e und in b) die Echoamplitude $S(t_e)/S(0)$ über t_e bei unterschiedlichen t_m aufgetragen. Ebenfalls sind in b) Daten aus einer HE-Messung dargestellt. Die durchgezogenen Linien zeigen eine globale Anpassungen mit dem Modell für 1D-Diffusion, Gl. (102), an alle Kurven aus a) und b) mit einem gemeinsamen Diffusionskoeffizient. Zum Vergleich sind Anpassungen für isotrope Diffusion, Gl. (101), als gepunktete Linien gezeigt.

In Abb. 46 a) sind D_p -Ergebnisse für H_2O und D_2O in verschlossenen 2,8 nm-Poren verglichen. Im dargestellten Temperaturbereich ergeben sich ähnliche Werte für beide Isotope, welche jeweils einer *Arrhenius*-Gleichung, Gl. (26) mit gleicher Aktivierungsenergie von $E_A = 0,25 \text{ eV}$ folgen, wobei sich für H_2O etwa um einen Faktor 1,3 höhere D_p -Werte ergeben als für D_2O . Dieser Isotopeneffekt in MCM-41-Poren ist vergleichbar mit dem für *Bulk*-Wasser, für den ein Faktor von 1,4 beobachtet wurde [169, 83]. Zum Vergleich sind in Abb. 46 a) entsprechende Daten für *Bulk*-Wasser dargestellt. Aufgrund der guten Übereinstimmung der Ergebnisse für D_2O und H_2O ist gezeigt, dass ein Magnetisierungstransfer durch DW zwischen den Spins in der externen Eismatrix und denen im Poreninneren keine Rolle spielt. Außerdem beobachtet man keinen Einfluss der unterschiedlichen gyromagnetischen Verhältnisse beider Kernsorten.

Wie man in Abb. 46 a) erkennt, sind die Ergebnisse für $d = 2,8 \text{ nm}$ im Fall verschlossener Porenenden im Wesentlichen konsistent mit Literaturdaten aus einer früheren PFG-NMR-Studie der H_2O -Diffusion in MCM-41 mit $d = 3 \text{ nm}$ von Stallmach et al., welche ebenfalls für eine Probe gewonnen wurden, bei der eine Eismatrix für das Verschließen der Porenenden sorgte [203]. Der Vergleich mit *Bulk*-Wasser zeigt, dass sich die Diffusion innerhalb der 2,8 nm-Poren um etwa eine Größenordnung verlangsamt. In Abb. 48 b) sind D_p -Ergebnisse für offene und verschlossene Porenenden verglichen. Man erkennt, dass sich hierfür, insbesondere bei hohen Temperaturen, erhebliche Unterschiede ergeben. Bei $T = 260 \text{ K}$ liegen die Werte für D_p um eine Größenordnung auseinander. Dabei resultieren im Fall offener Porenenden deutlich höhere D_p -Werte, welche den Diffusionskoeffizienten D für *Bulk*- H_2O ähneln [83]. Diffusionskoeffizienten für Verschiebungen senkrecht zur Porenachse D_s liegen im gesamten Tempera-

turbereich konstant um etwa einen Faktor 50 unterhalb von D_p . Die so gewonnenen D_p -Ergebnisse ähneln im Wesentlichen den Diffusionskoeffizienten D aus einer PFG-NMR-Studie der H_2O -Diffusion in MCM-41-Poren ohne externe Eismatrix von Mallamace et al., für die ein Porendurchmesser³⁹ von $d = 1,8 \text{ nm}$ angegeben wurde [140]. In dieser Studie wurde eine Anisotropie aufgrund der speziellen Porengeometrie in MCM-41 bei der Auswertung der Messdaten nicht berücksichtigt. Entsprechende Diffusionskoeffizienten D sind ebenfalls in Abb. 48 b) gezeigt. Man erkennt, dass sich die Temperaturabhängigkeit bei $T = 225 \text{ K}$ ändert. Dieses Abknicken wird von Mallamace et al. als Beweis für die Existenz des FST angesehen. Die Diskrepanz zwischen offenen und verschlossenen Poren verringert sich beim Abkühlen, da der Austausch zwischen einzelnen Poren besonders bei hoher Mobilität relevant ist, wenn während der Diffusionszeit bedeutend viele Wassermoleküle die Porenenden erreichen und diese verlassen können, wodurch sich die Änderung der Temperaturabhängigkeit von D erklären ließe. Durch den großen Unterschied zwischen offenen und verschlossenen Porenenden ist gezeigt, dass sich für MCM-41 deutlich erhöhte D -Werte ergeben, wenn der Austausch zwischen den Poren nicht verhindert wird, sodass zusätzlich ein schnellerer Transport außerhalb der Poren stattfinden kann. Ein solcher Effekt wurde zuvor bei PFG-NMR-Untersuchungen der Wasserdiffusion in Zeoliten beobachtet [29, 74, 163]. Nun wird dieser erstmals auch für Wasser in MCM-41 nachgewiesen.

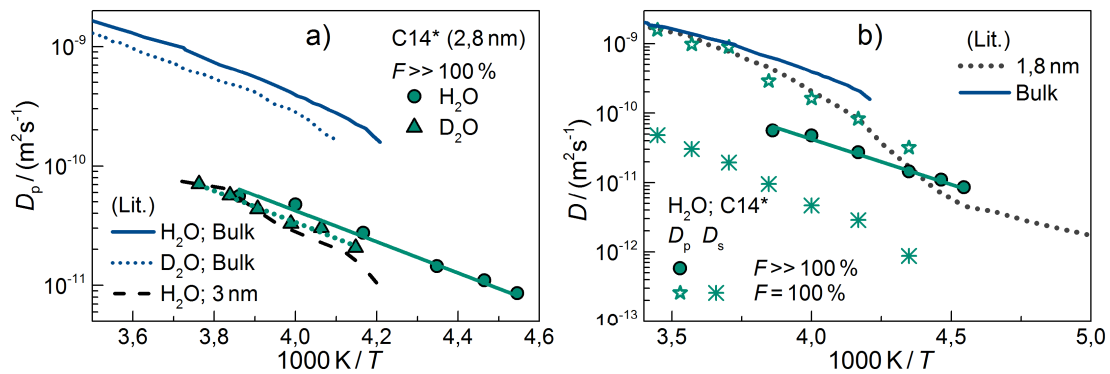


Abb. 46: Selbstdiffusionskoeffizienten für Wasser in Silikaporen mit $d = 2,8 \text{ nm}$ (C14*). In Teilbild a) ist D_p für H_2O (Kreise) und D_2O (Dreiecke) in verschlossenen Poren ($F \gg 100\%$) aufgetragen. Anpassung an diese mit einem Arrhenius-Gesetz, Gl. (26) sind mit entsprechend gleicher Farbe (H_2O : durchgezogene Linie; D_2O : gepunktete Linie) dargestellt. Ebenfalls sind D_p -Ergebnisse einer früheren PFG-NMR-Studie an H_2O in verschlossenen MCM-41-Poren (gestrichelte Linie) mit $d = 3 \text{ nm}$ präsentiert [203]. Zum Vergleich sind Diffusionskoeffizienten D für Bulk- H_2O (blaue, durchgezogene Linie) und D_2O (blaue, gepunktete Linie) gezeigt [169, 83]. In b) ist D_p für H_2O in offenen ($F = 100\%$: Sterne) und verschlossenen Poren ($F \gg 100\%$: Kreise) verglichen. Im Fall offener Poren ist ebenfalls D_s für Verschiebungen senkrecht zur Porenachse aufgetragen. Zum Vergleich ist D (gepunktete Linie) aus einer früheren PFG-NMR-Studie an H_2O in offenen MCM-41-Poren mit Angabe von $d = 1,8 \text{ nm}$ gezeigt [140]. In Teilbild b) ist ebenfalls D für Bulk- H_2O (blaue Linie) dargestellt.

³⁹ In Kap. 4.4 wird auf einen vermutlich zu klein angegebenen Wert für d hingewiesen.

Die Selbstdiffusion von H_2O in Silikaporen wird nun für verschiedene Porendurchmesser von $d = 2,1 \text{ nm}$ bis $5,5 \text{ nm}$ studiert. Wie obige Befunde belegen, eignet sich die externe Eismatrix um Diffusion zwischen den Poren zu verhindern. Da im Fall offener Porenenden die Diffusion zwischen den Poren einen erheblichen Einfluss auf den Ausgang der Messung nimmt, ist es grundlegend, einen solchen Austausch zu verhindern, um sicherzustellen, dass die untersuchte Diffusion ausschließlich im Poreninneren stattfindet. Für diese Studie werden deshalb im Folgenden nur Messungen an Proben mit verschlossenen Porenenden bei Temperaturen unterhalb des Gefrierpunktes von *Bulk*-Wasser $T < 273 \text{ K}$ durchgeführt.

Auf die Ergebnisse der Diffusionsmessungen werden keine Einflüsse der verwendeten Zeit- und Längenskalen festgestellt, was sich sowohl dadurch zeigt, dass sich aus der Kurvenanpassung für verschiedene t_m und t_e im Rahmen der statistischen Ungenauigkeit identische D_p -Werte ergeben oder aber durch die angemessene Beschreibung aller Echoabfälle durch die globale Anpassung mit einem gemeinsamen Wert für D_p , siehe Abb. 44 a) und Abb. 45. Aufgrund der guten Übereinstimmung bei Variation von t_m und t_e , wird angenommen, dass im Fall der gewählten Längenskalen, auf denen die Experimente stattfinden, Abweichungen vom *Gausschen Propagator* durch an den Porenenden reflektierte Wassermoleküle vernachlässigbar sind, sodass die endlichen Porenlängen keinen Einfluss auf die D_p -Ergebnisse nehmen.

Wie am Beispiel für $d = 2,8 \text{ nm}$ für den Fall verschlossener Porenenden gezeigt, ergibt sich mit der Anpassung des 1D-Modells eine deutlich bessere Beschreibung als mit der für isotrope Diffusion. Dennoch zeigen sich in den meisten Fällen geringe Abweichungen von der idealen Kurvenform einer solchen 1D-Diffusion, was am Beispiel von $d = 2,1 \text{ nm}$ bei $T = 212 \text{ K}$ in Abb. 47 veranschaulicht ist. Wie man erkennt, ergibt sich ebenfalls keine deutlich bessere Beschreibung der Messdaten, wenn bei der Anpassung zusätzlich die Möglichkeit einer senkrechten Diffusionskomponente D_s berücksichtigt wird und somit auch nicht mit dem Modell der isotropen Diffusion, da dieses als Spezialfall für $D_p = D_s$ in Gl. (103) enthalten ist. Neben einer denkbaren Permeabilität der Porenwände oder einer geringen Biegung der Kanäle, was beides zu Verschiebungen senkrecht zur Porenachse führen würde [203], sind weitere mögliche Ursachen für eine vom 1D-Modell abweichenden Kurvenform zu berücksichtigen. Residuelle Magnetisierungsbeiträge der Eismatrix machen sich bei sehr kurzen Evolutionszeiten bemerkbar, wenn diese nicht vollständig mit Hilfe der *Saturation-Recovery*-Sequenz „herausgefiltert“ werden. Ebenfalls können sich bei $T < T_m$ Beiträge von internem Eis sowohl auf die Diffusionskoeffizienten der flüssigen Anteile als auch auf die entsprechende Kurvenform auswirken, wenn die SGR beider Wasserphasen durch einen chemischen Austausch oder Magnetisierungstransfer aufgrund der homonuklearen DW gemittelt wird, vgl. Kap. 5.3.3, sodass die Eisbeiträge nicht „herausgefiltert“ werden können oder aber wenn solche Austauschprozesse auf der Zeitskala von t_m erfolgen. Unterhalb von T_m sollten die Ergebnisse für D_p deshalb mit gewisser Vorsicht betrachtet werden [166, 177]. Außerdem unterliegt die Porengröße einer gewissen Verteilung, wie sich anhand der Analyse der N_2 -Isothermen erkennen lässt, sodass Bereiche mit unterschiedlich schneller Diffusion koexistieren können.

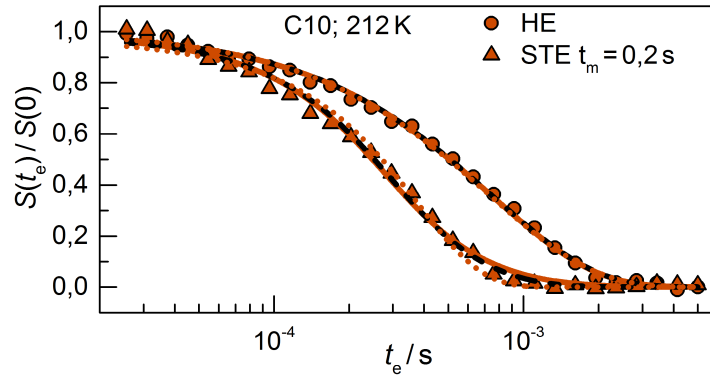


Abb. 47: Normierte Echoamplitude $S(t_e)/S(0)$ jeweils aus einer HE- (Kreise) und einer STE-Messung (Dreiecke) mit $t_m = 0,2\text{ s}$ an H_2O in MCM-41, C10 mit $d = 2,1\text{ nm}$ mit $g = 141\text{ T/m}$ bei $T = 212\text{ K}$. Die gestrichelten Linien zeigen eine globale Anpassung an beide Echokurven für eine anisotrope Diffusion mit $D_p \neq 0$ und $D_s \neq 0$, die durchgezogenen Linien eine solche für 1D-Diffusion ($D_s = 0$) und die gepunkteten Linien für isotrope Diffusion ($D_p = D_s$).

Es hat sich herausgestellt, dass trotz des zusätzlichen freien Parameters für alle verwendeten Silikamaterialien keine entscheidenden Verbesserungen der Datenanpassung hervorgehen, wenn eine senkrechte Diffusionskomponente D_s einbezogen wird und dass sich dadurch außerdem, abgesehen von einer deutlich stärkeren Streuung, für die D_p -Ergebnisse keine wesentlichen Unterschiede ergeben, sodass für diese Studie eine Diffusion senkrecht zu den Kanälen vernachlässigt werden kann und im Folgenden ausschließlich Ergebnisse aus der Anpassung mit dem 1D-Modell gezeigt werden.

Die Selbstdiffusionskoeffizienten D_p aus den jeweiligen Anpassungen mit Gl. (102) für die verschiedenen Porendurchmesser im Fall verschlossener Porenden sind in Abb. 48 aufgetragen. Der Vergleich dieser für verschiedene d oberhalb der jeweiligen Schmelztemperaturen T_m zeigt, dass sich mit abnehmendem Porendurchmesser die Diffusion verlangsamt. In den größten der untersuchten Poren mit $d = 5,0$ und $5,5\text{ nm}$ liegen die Werte von D_p nur etwa um den Faktor 2,5 unterhalb der Diffusionskoeffizienten D für unterkühltes *Bulk*- H_2O aus [83]. In den kleinen Poren mit $d = 2,1\text{ nm}$ (C10) dagegen, ist die Diffusion um etwa zwei Größenordnungen langsamer als im *Bulk*. Für Wasser in Silikaporen, insbesondere für die kleinen Porendurchmesser, unterscheidet sich zudem die Temperaturabhängigkeit von D_p zu der im *Bulk*. Für $d = 2,1$ und $2,4\text{ nm}$ (C12) kann diese mit einem *Arrhenius-Gesetz*, Gl. (26), mit jeweils gleicher Aktivierungsenergie von $E_A \approx 0,4\text{ eV}$ beschrieben werden. Dieser Wert liegt deutlich über dem für $d = 2,8\text{ nm}$ (C14*) mit $E_A \approx 0,25\text{ eV}$, was in etwa der Aktivierungsenergie entspricht, welche sich für *Bulk*-Wasser im schwach unterkühlten Temperaturbereich bis $T \approx 250\text{ K}$ mit dem *Arrhenius-Gesetz* ergeben würde, welche jedoch bekanntlich, für tiefere Temperaturen bis zur eintretenden Kristallisation immer weiter ansteigt [89]. Im Temperaturbereich oberhalb von T_m ergibt sich für *Bulk*-Wasser hingegen eine niedrigere Aktivierungsenergie von $E_A = 0,18\text{ eV}$.

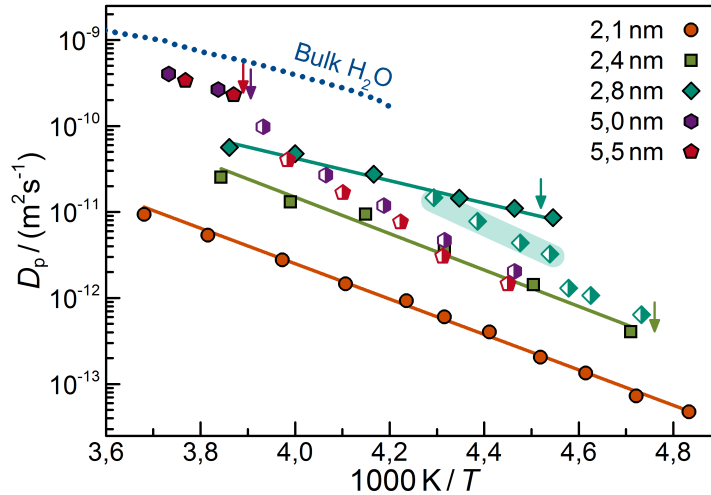


Abb. 48: Temperaturabhängige Selbstdiffusionskoeffizienten parallel zur Porenrichtung D_p für H_2O in verschlossenen Silikaporen mit Porendurchmessern $d = 2,1 \text{ nm}$ (C10), $2,4 \text{ nm}$ (C12), $2,8 \text{ nm}$ (C14*), $5,0 \text{ nm}$ und $5,5 \text{ nm}$ (Symbole). Für $d \leq 2,8 \text{ nm}$ koexistieren unterhalb der jeweiligen Schmelztemperatur beide Wasserphasen (halbgefüllte Symbole). Die Pfeile markieren die Maxima der Schmelz-Peaks aus den DSC-Messungen (für C14* aus [124]). Im Fall von $d = 2,8 \text{ nm}$ kennzeichnet der schattierte Bereich Ergebnisse, welche aus Messungen jeweils nach einer Temperaturerhöhung stammen. Für $d = 2,1, 2,4 \text{ nm}$ und $2,8 \text{ nm}$ zeigen die geraden Linien die jeweilige Anpassungen mit einem Arrhenius-Gesetz, Gl. (26). Für $d = 2,1 \text{ nm}$ und $2,4 \text{ nm}$ ergibt sich die gleiche Aktivierungsenergie von $E_A = 0,4 \text{ eV}$, hingegen $E_A = 0,25 \text{ eV}$ für $d = 2,8 \text{ nm}$. Literaturdaten für Bulk- H_2O (gepunktete Linie) sind ebenfalls aufgetragen [83].

Wenn ein Teil des Wassers innerhalb der Poren gefriert, setzt sich die Temperaturabhängigkeit von D_p nicht mehr kontinuierlich fort. Die Diffusion ändert sich zum Teil sprunghaft, bei den entsprechenden Schmelztemperaturen T_m , welche in Abb. 48 durch die Pfeile dargestellt sind. Im Fall von $d = 2,8 \text{ nm}$ zeigen sich dabei deutliche Unterschiede, je nachdem ob die aufeinanderfolgenden Diffusionsmessungen jeweils nach dem Aufheizen oder Abkühlen durchgeführt werden. In Abb. 48 erkennt man, dass beim Abkühlen die Werte von D_p bis $T = 220 \text{ K}$ dem gleichen Arrhenius-Verhalten folgen, weshalb anzunehmen ist, dass bis zu dieser Temperatur noch kein Gefrieren eingetreten ist. Hingegen findet für diese Probe beim Aufheizen der Schmelzvorgang graduell über einen Temperaturbereich von etwa 12 K statt, bis dieser in allen Poren vollständig abgeschlossen ist, was sich dadurch äußert, dass für die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten ein allmählicher Übergang erfolgt. Dieser Effekt zeigt sich besonders deutlich auch im Fall der SBA-15-Proben (nicht gezeigt), was in Anbetracht der Ergebnisse aus der DSC-Studie auch zu erwarten ist, vgl. Kap. 7.1. Es zeigt sich, dass die Diffusion deutlich sensibler auf die Kristallisation ist als die ^2H -SGR. Solche graduellen Phasenübergänge können sich als eine scheinbare Fragilität äußern und somit leicht fehlinterpretiert werden. Für alle anderen Proben sind ausschließlich Diffusionskoeffizienten, welche jeweils nach dem Aufheizen gewonnen werden, gezeigt. Außer bei den kleinsten Poren mit $d = 2,1 \text{ nm}$, ergeben sich unter-

halb von t_m für alle untersuchten Porendurchmesser annähernd gleiche Werte für D_p . Es zeigt sich also, dass die Diffusion im Zwei-Phasen-Regime verlangsamt ist, wenn das freie Volumen für die Moleküle der flüssigen Phase auf den kleinen Bereich zwischen den Silikawänden und den Eiskristalliten eingeschränkt ist und die Diffusion durch die Dicke der nichtgefrierenden Randschicht anstatt durch den eigentlichen Porendurchmesser bestimmt wird. Jedoch ist es bemerkenswert, dass die Diffusion in 2,1 nm-Poren bei tiefen Temperaturen deutlich langsamer ist als in den größeren Poren, obwohl unterhalb von T_m der für flüssiges Wasser verbleibende Porenraum auf eine dünne Grenzschicht zwischen der Porenwand und den Kristalliten reduziert ist.

Wie die Vergleiche zeigen, wird bei NMR-Experimenten an Wasser in offenen Poren die Diffusion durch den Materietransport zwischen den Silikapartikeln dominiert. Solche Ergebnisse lassen sich deshalb nicht in Bezug auf die Diffusion innerhalb der Poren interpretieren, wenn nicht sichergestellt ist, dass die untersuchten molekularen Verschiebungen viel kleiner als die Porenlänge sind. Bei der Studie von Mallamace et al. besteht ein wesentlicher Unterschied zu denen dieser Arbeit in der Abwesenheit einer externen Eismatrix [140]. Als Konsequenz darf das Abknicken von D bei $T = 225$ K nicht einfach als Beweis für den FST verwendet werden, wenn der Austausch zwischen den Poren nicht ausgeschlossen ist. In diesem Zusammenhang ist es wichtig zu erwähnen, dass die Temperaturabhängigkeit von D_p für $d = 2,1$ nm keinen solchen Übergang zeigt, sondern bis $T = 207$ K einem *Arrhenius-Gesetz* folgt, also deutlich unterhalb der Temperatur, bei der für *Bulk*-Wasser eine Divergenz erwartet wird, wenn das für hohe Temperaturen gefundene Potenzgesetz zu tieferen T extrapoliert wird [89].

7.4 Reorientierungsdynamik einer Wasser-Polylysin-Lösung

Für die Studien an ϵ -PLL-Wasser-Lösungen werden zunächst unterschiedliche ^2H -NMR-Methoden angewendet. Anschließend werden ^1H -NMR-Spektren analysiert. Aufgrund von chemischem Austausch von ^1H - bzw. ^2H -Kernen zwischen Wassermolekülen und Aminogruppen (Amine) tragen bei den ^2H -Experimenten an der Lösung mit deuteriertem Wasser sowohl ^2H -Kerne der D_2O -Moleküle als auch solche der Amine $-\text{ND}_x$ mit $x = \{1, 2, 3\}$ und in dem Derivat $-\text{ND}_3^+$ zum Signal bei. Das Verhältnis der (austauschbaren) ^2H -Kerne an D_2O zu denen an ϵ -PLL im chemischen Gleichgewicht errechnet sich für das verwendete Mischungsverhältnis, siehe Kap. 6.1.2, unter der Annahme von 30 Lysin-Monomeren zu 2,26 : 1. Die Gewichtung der jeweiligen Anteile des mittels SE gemessenen Signals ist zusätzlich durch die entsprechenden temperaturabhängigen Reduktionsfaktoren, vgl. Kap. 5.3.4, beeinflusst. Ebenfalls kann bei hinreichend hohen Temperaturen ein auf der Zeitskala der SGR schneller chemischer Austausch zu einer Mittelung der Relaxationsraten führen, vgl. Kap. 5.3.3.

7.4.1 ^2H -SGR für eine Wasser-Polylysin-Lösung

Da dieses komplexe System aus unterschiedlichen molekularen Komponenten besteht, steht hier unter Anderem das Ziel im Vordergrund, dynamische Eigenschaften unterschiedlicher Molekülgruppen zu identifizieren, um so die zuvor beschriebenen Bewegungsprozesse P1 bis P4 den entsprechenden chemischen Gruppen zuordnen zu

können. Als Erstes wird eine spektral aufgelöste Studie der SGR durchgeführt. Mit Hilfe der *Inversion-Recovery*-Sequenz werden hierfür teilrelaxierte ^2H -NMR-Spektren aufgenommen. Mit dieser Methode ist es möglich durch geeignete Wahl der Relaxationsdauer t_r jeweils einen der Magnetisierungsanteile vollständig zu unterdrücken. Die aus den Spektren unter Variation von t_r gewonnenen Informationen sind für die Interpretation der Ergebnisse aus den *Saturation-Recovery*-Experimenten von besonderer Bedeutung, welche im direkten Anschluss an die Spektren beschrieben werden.

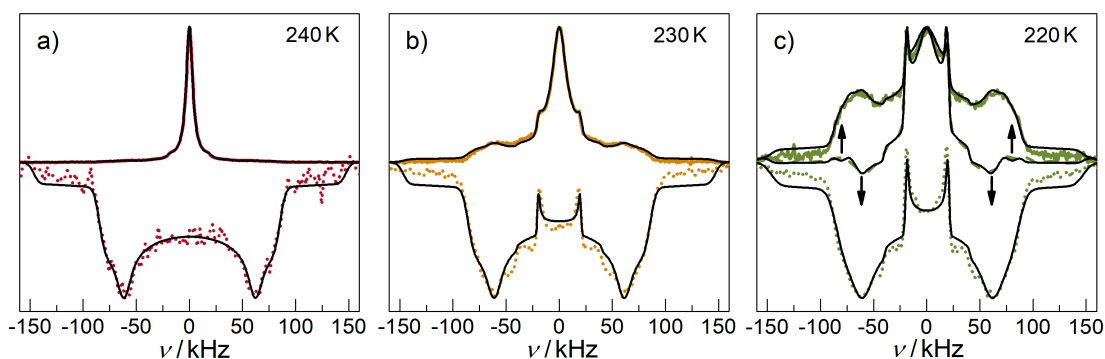


Abb. 49: Normierte teil- und vollrelaxierte ^2H -NMR-Spektren einer ϵ -PLL- D_2O -Lösung mit 35 % Gewichtsanteil von Wasser aus dem *Inversion-Recovery*-Experiment mit SE-Detektion. Am Vorzeichen erkennt man, ob das Spektrum mit einer Relaxationsdauer t_r vor oder nach dem Nulldurchgang aufgenommen ist. In den Teilbildern a), b) und c) ist jeweils ein vollrelaxiertes (durchgezogene, farbige Linien) und ein teilrelaxiertes Spektrum mit unterdrückter *Lorentz-Linie* (gepunktete Linien) aufgetragen. Anpassungen an die Spektren sind mit schwarzen Linien dargestellt. In a) sind Spektren für $T = 240\text{ K}$, in b) für $T = 230\text{ K}$ und in c) für $T = 220\text{ K}$ präsentiert. Zusätzlich ist in c) ein weiteres teilrelaxiertes Spektrum (gestrichelte Linie) gezeigt, bei dem die D_2O -*Pake-Linie* den Nulldurchgang durchlaufen hat, während die etwas schmalere *Pake-Linie* der -ND-Gruppe negativ ist. Pfeile verdeutlichen die Vorzeichen der Magnetisierungen.

In Abb. 49 werden jeweils für drei unterschiedliche Temperaturen teilrelaxierte Spektren zusammen mit einem vollrelaxierten präsentiert. In a) erkennt man, dass bei $T = 240\text{ K}$ der mit Abstand höchste Beitrag im vollrelaxierten Spektrum durch eine *Lorentz-Linie* gegeben ist. Zusätzlich zeigt sich eine bewegungsverschmälerte *Pake-Linie* mit einer deutlich geringeren Intensität, für die sich aus einer Anpassung $\bar{\delta}_Q = 2\pi \cdot 40\text{ kHz}$ ergibt. Diese bewegungsverschmälerte Linie resultiert aus einer schnellen, anisotropen Bewegung, welche sich beschreiben lässt durch eine Rotation, bei der sich die N-D-Bindungen von $-\text{ND}_3^+$ -Gruppen auf einem Konusmantel mit einem halben Öffnungswinkel von $70,5^\circ$ um die dreizählige Symmetrieachse dieser Gruppen bewegen [132]. Bei genauer Betrachtung erkennt man zusätzlich einen weiteren geringen Anteil einer breiten *Pake-Linie*, welche sich in den vollrelaxierten Spektren allerdings erst infolge weiteren Abkühlens aufgrund der Signalreduktion der überlagerten *Lorentz-Linie* zu erkennen gibt. Wie in Abb. 49 a) gezeigt ist, verschwindet für $t_r = 3,2\text{ ms}$ die Magnetisierung der beiden bewegungsverschmälerten, spektralen Anteile M_L und M_P^{ND} , sodass das teilrelaxierte Spektrum ausschließlich aus der breiten *Pake-Linie* besteht.

Zur Benennung werden die tiefgestellten Indizes P für statische *Pake-Linie*, L für isotrop gemittelte *Lorentz-Linie* und \bar{P} für anisotrop gemittelte *Pake-Linie* eingeführt. Falls die entsprechende Molekülbindung bekannt ist, wird diese mit einem hochgestellten Index bezeichnet. Die SGR erfolgt also bei dieser Temperatur mit zwei unterscheidbaren Zeitkonstanten. Für die breite *Pake-Komponente* gilt $M_p^{ND}(t_r = 3,2 \text{ ms}) < 0$, was bedeutet, dass diese einer langsameren SGR unterliegt. Für $T = 240 \text{ K}$ ergibt sich aus dem bei $t_r = 3,2 \text{ ms}$ beobachteten Nulldurchgang mit $T_1 = t_r / \ln 2$ als gemeinsame Zeitkonstante der beiden schneller relaxierenden spektralen Anteile $T_1 = 4,6 \text{ ms}$. Aus einer Anpassung an die breite Spektrallinie erhält man $\delta_Q = 2\pi \cdot 147 \text{ kHz}$ und $\eta_Q = 0,17$, was auf die N-D-Bindungen zurückgeführt wird. Anhand der spektralen Signatur lässt sich somit erkennen, dass der Beitrag mit der langsameren SGR nicht alleine dem Wasser, sondern eher den -ND-Gruppen zuzuordnen ist. Die entsprechenden Molekülgruppen unterliegen dabei einer langsamen Dynamik, sodass die Quadrupolfrequenzen nicht herausgemittelt sind. Hinsichtlich der Prozesse aus der DS kommen hierfür mit $\tau_p \leq 1 \mu\text{s}$ nur P3 und P4 in Betracht.

In Abb. 49 b) sind Spektren aus dem *Inversion-Recovery*-Experiment für $T = 230 \text{ K}$ gezeigt. Bei dieser Temperatur ist der Beitrag der breiten *Pake-Linie* nun auch im vollrelaxierten Spektrum deutlich erkennbar. Aus einer näheren Analyse über eine Anpassung lassen sich allerdings erste Abweichungen von der zuvor beschriebenen Linienform der N-D-Bindung erkennen. Im teilrelaxierten Spektrum verschwindet die *Lorentz-Linie* für $t_r = 4,9 \text{ ms}$, wodurch man $T_1 = 7,1 \text{ ms}$ erhält. Dieses Spektrum besteht aus einer breiten *Pake-Linie* mit $M_p^{ND}(t_r = 4,9 \text{ ms}) < 0$ und der bewegungsverschmälerten *Pake-Linie* mit $M_{\bar{p}}^{ND}(t_r = 4,9 \text{ ms}) > 0$, was zeigt, dass die drei spektralen Anteile bei dieser Temperatur jeweils einer individuellen SGR unterliegen. Für dieses Spektrum ergibt sich abgesehen von den starken Anregungseffekten durch den 180° -Puls eine angemessene Anpassung mit den bei $T = 240 \text{ K}$ bestimmten Parametern $\delta_Q = 2\pi \cdot 147 \text{ kHz}$ und $\eta_Q = 0,17$ sowie $\bar{\delta}_Q = 2\pi \cdot 40 \text{ kHz}$. Die zuvor beschriebene Abweichung bei der Anpassung an das vollrelaxierte Spektrum kann durch die Existenz eines weiteren spektralen Anteils erklärt werden, was sich daran zeigt, dass sich das Spektrum mit den entsprechenden Parametern der N-D-Bindung beschreiben lässt, sobald auch die *Lorentz-Linie* bei $t_r = 4,9 \text{ ms}$ verschwindet. Das vollrelaxierte Spektrum setzt sich bei dieser Temperatur demnach aus insgesamt 4 unterschiedlichen Spektrallinien zusammen, wobei für drei dieser eine unterschiedliche SGR beobachtet wird. Der Linie mit $\bar{\delta}_Q = 2\pi \cdot 40 \text{ kHz}$ entspricht dabei die schnellste SGR und der mit $\delta_Q = 2\pi \cdot 147 \text{ kHz}$ die langsamste. Einer gemeinsamen SGR unterliegt die *Lorentz-Linie* und die breitesten *Pake-Linie*, sodass anzunehmen ist, dass diese beiden zusammen ein Zwei-Komponenten-Spektrum für eine einzelne Molekülspezies darstellen.

Wie aus Abb. 49 c) ersichtlich, zeigt das vollrelaxierte Spektrum bei $T = 220 \text{ K}$ nun deutlich die zuvor beschriebene Koexistenz von zwei unterschiedlichen, breiten *Pake-Linien*. Einbeziehen einer Spektrallinie mit $\delta_Q = 2\pi \cdot 161 \text{ K}$ und $\eta_Q = 0,1$ ergibt eine gute Anpassung an dieses Spektrum. Eine solche Spektrallinie ist typisch für O-D-Bindungen in D_2O , vgl. Kap 7.2.2. Die Existenz beider breiten *Pake-Anteile* wird zusätzlich anhand eines teilrelaxierten Spektrums für $t_r = 48 \text{ ms}$ verdeutlicht, bei dem die

breitere ($\delta_Q = 2\pi \cdot 161 \text{ kHz}$) mit einer positiven Magnetisierung $M_p^{\text{OD}}(t_r = 48 \text{ ms}) > 0$ und die schmalere dieser beiden Linien ($\delta_Q = 2\pi \cdot 147 \text{ kHz}$) mit einer negativen Magnetisierung $M_p^{\text{ND}}(t_r = 48 \text{ ms}) < 0$ vorliegt. Für $t_r = 8,2 \text{ ms}$ erfolgt der Nulldurchgang für die *Lorentz-Linie*, woraus sich $T_1 = 11,8 \text{ ms}$ für Wasser ergibt. Erneut zeigt sich, dass mit dieser Linie auch die breite D_2O -Linie verschwindet, sodass beide Signalanteile dem Wasser zugeschrieben werden können.

Zusätzlich zum Inversion Recovery-Experiment, wird nun mit Verwendung der *Saturation-Recovery*-Sequenz der Magnetisierungsaufbau $M(t_r)$ in Abhängigkeit der Temperatur untersucht. In Abb. 50 a) sind unterschiedliche Fälle für $M(t_r)$ gezeigt. Wie an dem Beispiel bei $T = 251 \text{ K}$ verdeutlicht, wird oberhalb bei $T = 251 \text{ K}$ eine exponentielle SGR beobachtet. Anhand der zuvor beschriebenen Erkenntnisse aus der *Inversion-Recovery*-Studie erwartet man für $T = 240 \text{ K}$ eine zwei-stufige und darunter ab $T = 230 \text{ K}$ eine drei-stufige SGR vorzufinden. Damit übereinstimmend lassen sich aus einer entsprechenden Anpassung an $M(t_r)$ für den Temperaturbereich unterhalb von $T = 230 \text{ K}$ drei individuelle Zeitkonstanten bestimmen. Alternativ lassen sich die Messdaten ebenfalls mit einer bimodalen Anpassung beschreiben, welche allerdings dann schon bei den höchsten Temperaturen einen deutlich gestreckten Magnetisierungsaufbau der langsam relaxierenden Komponente mit $\beta_1^{(K)}$ zwischen 0,5 und 0,6 ergibt, wobei die Werte mit sinkenden Temperaturen ansteigen. Alleine aus dem Vergleich mit der gemessenen Kurvenform ließe sich nicht erkennen, ob für das untersuchte System eine zwei- oder drei-stufige SGR vorliegt. Die Annahme einer drei-stufigen SGR ist aber aufgrund der Beobachtungen bei der detaillierten Analyse der spektral aufgelösten SGR gerechtfertigt. Jedoch lassen sich die drei Beiträge bei tiefen Temperaturen aufgrund teilweise sehr geringer Signalanteile nicht mehr ausreichend durch die entsprechende Anpassung trennen, weshalb unterhalb von $T = 200 \text{ K}$ die Ergebnisse aus zwei-stufigen Anpassungen präsentiert werden. Während in der Nähe von $T = 240 \text{ K}$ die schnell relaxierende Komponente noch den höher gewichteten Anteil darstellt, trägt dieser bei sehr tiefen Temperaturen nur noch schwach zum Signal bei, was sich in Abb. 50 a) erkennen lässt.

In Abb. 50 b) sind Ergebnisse aus ein-, zwei- als auch aus der drei-stufigen Auswertung über die reziproke Temperatur aufgetragen. Im Temperaturbereich oberhalb von $T = 240 \text{ K}$ sorgt ein auf der Zeitskala der SGR schneller chemischer Austausch dafür, dass die SGR exponentiell ist, vgl. Kap. 5.3.3. Die beobachteten Zeitkonstanten T_1 ergeben sich dabei aus dem mit den jeweiligen molekularen Anteilen gewichteten harmonischen Mittel. Bei $T = 258 \text{ K}$ liegt hierfür ein T_1 -Minimum vor. Dieses charakterisiert im Wesentlichen die Dynamik des dominanten Beitrags, welcher mit einem Anteil von 70% aller vorhandenen ^2H -Kerne näherungsweise durch D_2O gegeben ist. Für den exponentiellen Bereich werden Peak-Korrelationszeiten τ_p bestimmt. Für die Berechnung wird der entsprechende Wert für Wasser mit $\delta_Q = 2\pi \cdot 161 \text{ kHz}$ verwendet. Mit dieser Annahme ergibt sich anhand des T_1 -Minimums für den Fall einer CC-Spektraldichte die Breite $\gamma = 0,5$, vgl. Gl. (68). Die sich daraus ergebenden Werte für τ_p sind in Abb. 56 in Kap. 7.4.5 präsentiert.

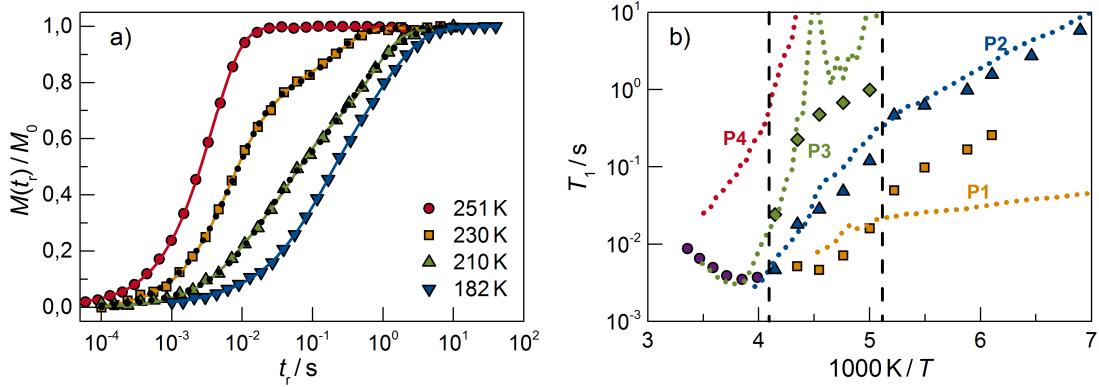


Abb. 50: SGR für eine ϵ -PLL-D₂O-Lösung mit 35 % Gewichtsanteil von Wasser. In a) sind Beispiele des Aufbaus der normierten ²H-Magnetisierung $M(t_r)/M_0$ aus dem *Saturation-Recovery-Experiment* mit SE-Detektion für unterschiedliche Temperaturen gezeigt (Symbole). Die durchgezogenen Linien zeigen die Anpassung mit Gl. (71) entsprechend einer exponentiellen SGR bei einer Temperatur von 251 K und einem drei-stufigen Magnetisierungsaufbau bei tieferen Temperaturen. Die beiden gepunkteten Linien sind Anpassungen mit einer bimodalen Funktion. In b) sind die jeweiligen Zeitkonstanten der SGR über die reziproke Temperatur aufgetragen, welche sich aus den entsprechenden Anpassungen ergeben. Die beiden vertikalen Linien trennen die Temperaturbereiche, in denen entweder ein-, zwei- oder drei-stufige Anpassungen verwendet werden. Die gepunkteten Linien stellen aus der DS mit den entsprechenden Parametern errechnete Zeitkonstanten für die Prozesse P1 bis P4 dar.

Zum Vergleich mit den experimentell bestimmten Zeitkonstanten T_1 werden nun für die Prozesse P1 bis P4, anhand der aus der DS bekannten Werte für τ_p , siehe Abb. 8, und der ebenfalls aus DS bekannten Parameter γ über Gl. (68) für die jeweiligen Prozesse die für das NMR-SGR-Experiment bei $\nu_0 = 46$ MHz erwarteten Zeitkonstanten $T_{1,i}^*$ errechnet. Der Index $i = \{1, \dots, 4\}$ beschreibt die Nummerierung der entsprechenden 4 Prozesse. Mögliche Unterschiede der für die jeweilige Methode zugrunde liegenden Korrelationsfunktion F_1 oder F_2 sind bei der Berechnung von $T_{1,i}^*$ vernachlässigt. Die Ergebnisse der ²H-NMR-Spektren aus dem *Inversion-Recovery-Experiment* liefern die notwendigen Informationen über die jeweiligen δ_Q . Aufgrund von dem Befund aus Kap. 7.4.1, dass P2 die Reorientierung der Wassermoleküle darstellt, wird für die Berechnung der entsprechenden Zeitkonstanten $T_{1,2}^*$ der Anisotropieparameter $\delta_Q = 2\pi \cdot 161$ MHz verwendet. Aufgrund der Annahme, dass P1, P3 und P4 dem PLL zuzuordnen sind, wird für diese Prozesse der Wert $\delta_Q = 2\pi \cdot 147$ kHz benutzt.

Die für P1 bis P4 errechneten Zeitkonstanten $T_{1,1-4}^*$ der SGR sind ebenfalls in Abb. 50 b) dargestellt. Die experimentell bestimmten Zeitkonstanten aus der zwei- und drei-stufigen Anpassung an $M(t_r)$, welche zuvor anhand der Spektren aus dem *Inversion-Recovery-Experiment* dem Wasser zugeordnet wurden, folgen über den gesamten Temperaturbereich den für P2 errechneten Werten $T_{1,2}^*$, was die Annahme bestätigt, dass es sich bei P2 um einen Wasserprozess handelt. Für die Zeitkonstanten des langsams-

ten Anteils der SGR, welche der -ND-Gruppe zugeordnet wurde, erkennt man einen steilen Anstieg bis etwa $T = 220\text{ K}$. In diesem Bereich liegen die Werte auf denen für $T_{1,3}^*$, was dafür spricht, dass P3 keinen weiteren Wasserprozess darstellt. Infolge weiteren Abkühlens beobachtet man eine deutlich schwächere Temperaturabhängigkeit. In diesem Temperaturbereich ist die Vergleichbarkeit mit $T_{1,3}^*$ unklar, da die aus den DS-Ergebnissen errechneten Werte für P3 aufgrund der Ungenauigkeit des Streckungsparameters γ stark streuen. Für den Anteil mit der schnellsten SGR, welcher der -ND_3^+ -Gruppe entspricht, zeigen die Ergebnisse aus der drei-stufigen Auswertung bis $T = 200\text{ K}$ eine relativ gute Übereinstimmung mit den Werten für P1. Für tiefere Temperaturen folgt $T_{1,3}^*$ hingegen einer schwächeren Temperaturabhängigkeit. Hinsichtlich dieses Vergleichs wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass sich P1 in den dielektrischen Spektren lediglich als ein sehr schwacher Prozess darstellt, weshalb die entsprechenden Ergebnisse mit einer hohen Ungenauigkeit versehen sind.

Die aus dem *Saturation-Recovery*-Experiment bestimmten SGR-Zeitkonstanten werden mit Hilfe der t_r -abhängigen ^2H -NMR-Spektren den molekularen Gruppen und anschließend anhand des Vergleichs mit den aus DS-Ergebnissen errechneten Zeitkonstanten $T_{1,1-4}^*$ den Prozessen P1 bis P3 zugeordnet. Aus den Vergleichen geht hervor, dass sich die langsamste SGR-Komponente aus der Reorientierung der -ND-Gruppen ergibt und somit P3 entgegen der Interpretation von Cervey et al. nicht die Strukturrelaxation des Wassers sondern eher die von ϵ -PLL darstellt. An den NMR-Spektren erkennt man, dass der Beitrag mit der schnellsten SGR durch Rotation der -ND_3^+ -Gruppen verursacht wird, welcher der langsameren Strukturrelaxation überlagert ist. Anhand der Übereinstimmung mit $T_{1,1}^*$ wäre es denkbar, dass P1 ebenfalls diese schnelle Rotation darstellt, zumal die dielektrische Stärke für diesen Prozess sehr gering ist. Auch wenn man für eine Rotation um die dreizählige Symmetrieachse der -ND_3^+ - und -ND_2 -Gruppen eigentlich keine Änderung des Dipolmomentes erwartet, könnte insbesondere wenn im Fall von -ND_2 - durch das fehlende H gewisse Abweichungen von der perfekten 3N-Symmetrie bestehen, eventuell mit dieser Rotation eine schwache Auslenkung der Dipolmomente einhergehen, worauf die DS sensitiv sein könnte. Dagegen ergeben die Analysen keine Anzeichen für die Existenz des Prozesses P4. Da die SGR ab $T = 240\text{ K}$ kein einstufiges Verhalten mehr zeigt, wird angenommen, dass der chemische Austausch bei dieser Übergangstemperatur auf einer Zeitskala von etwa $0,5\text{ ms}$ stattfindet, welche durch die kürzeste SGR-Zeitkonstante bestimmt ist. Diese stimmt gerade mit der entsprechenden Korrelationszeit für P4 bei dieser Temperatur überein. Es ist somit möglich, dass P4 durch den Austausch der ^2H -Kerne zwischen Wassermolekülen und Aminogruppen verursacht ist.

7.4.2 ^2H -Spektren der Wasser-Polylysin-Lösung

Zusätzlich werden nun ^2H -Spektren über einem erweiterten Temperaturbereich analysiert. Auf diese Weise lässt sich anhand der Änderungen der Linienform die Dynamik der einzelnen Molekülgruppen bestimmen. In Abb. 51 sind vollrelaxierte Spektren für einen Temperaturbereich zwischen $T = 250\text{ K}$ und 140 K aufgetragen, in dem für alle Anteile ein nahezu vollständiger Linienformübergang stattfindet.

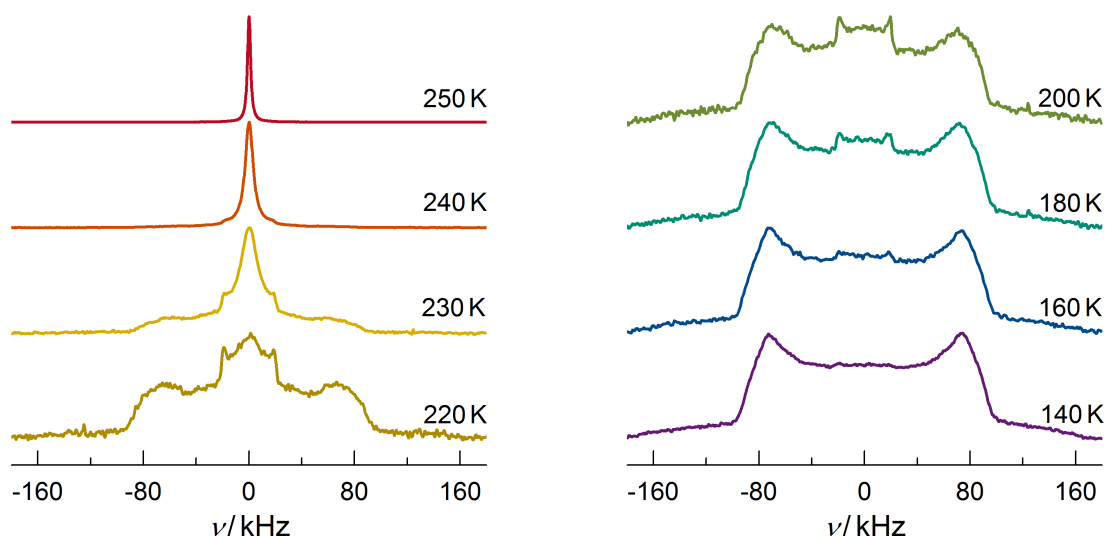


Abb. 51: „Vollrelaxiert“ gemessene ^2H -1D-Spektren einer ϵ -PLL- D_2O -Lösung mit 35 % Wasseranteil. Der Temperaturbereich im Übergangsbereich der Linienform von einem *Lorentz-Spektrum* zu einem *Pake-Spektrum*. Die Spektren resultieren aus einer gewichteten Superposition der Signalanteile aller chemisch austauschbaren ^2H -Kerne.

Bei $T = 250\text{ K}$ besteht das Spektrum aus einer einzelnen *Lorentz-Linie*. Diese Temperatur liegt für alle beteiligten Prozesse oberhalb des Linienformübergang. Darüber hinaus findet auf der spektralen Zeitskala ein schneller chemischer Austausch statt. Dabei wird die entsprechende Zeitskala durch die kürzeste Zeitkonstante der SSR T_2 bestimmt. Daraus resultiert die Beobachtung einer einzigen gemittelte Spektrallinie.

Wie zuvor in Kap. 7.4.1 beschrieben wurde, zeigen sich im Spektrum bei $T = 240\text{ K}$ erste Anzeichen einer *Pake-Linie* mit $\delta_Q = 2\pi \cdot 147\text{ kHz}$ und einer mit $\bar{\delta}_Q = 2\pi \cdot 40\text{ kHz}$. Diese sind jeweils charakteristisch für die N-D-Bindungen der entsprechenden Aminogruppen, sowie im zweitgenannten zusätzlich für die schnelle, anisotrope Bewegung durch $-\text{ND}_3^+$ -Rotation. Offensichtlich erkennbar ist die breite Linie allerdings erst in den Spektren für $T \leq 230\text{ K}$. Aufgrund der geringen Intensität dieser beiden *Pake-Linien* und der Beobachtung, dass infolge weiteren Abkühlens die relative Intensität dieser deutlich zunimmt, wird angenommen, dass sich bei etwa $T = 240\text{ K}$ für beide Anteile der Linienformübergang ereignet. Der jeweilige Linienformübergang dieser spektralen Beiträge findet bei der Temperatur statt, bei der die entsprechende Korrelationszeit $\tau_p = 1/(2\pi\delta_Q) = 1,1\text{ }\mu\text{s}$ bzw. $\tau_p = 1/(2\pi\bar{\delta}_Q) = 4,0\text{ }\mu\text{s}$ beträgt. Anhand dieser Werte bzw. um jeweils maximal einen Faktor 3 kleiner, falls $\tau_2 = \tau_1/3$ gelten würde, vgl. Kap. 2, erwartet man aufgrund der DS-Ergebnisse, mit der Annahme dass P3 die Strukturrelaxation von ϵ -PLL darstellt, beide Linienformübergänge in der Nähe von $T = 240\text{ K}$ vorzufinden.

Die *Lorentz-Linie*, welche mit Abstand den höchsten Beitrag ausmacht, wird im Wesentlichen dem Wasser zugeordnet. Beim Abkühlen von $T = 230\text{ K}$ auf 220 K , kommt

es zu einer signifikanten Reduktion dieser, während sich zugleich die *Pake-Linie* mit $\delta_Q = 2\pi \cdot 161 \text{ kHz}$ im Spektrum aufbaut. Das legt nahe, dass zwischen beiden Temperaturen der Linienformübergang für Wasser erfolgt. Mit einer solchen Beobachtung übereinstimmend folgt aus der DS für P2 die entsprechende Korrelationszeit $\tau_p = 1 \mu\text{s}$ bei $T \approx 225 \text{ K}$. Beim weiteren Abkühlen gewinnt für D_2O der breite *Pake*-Anteil zunehmend an Gewichtung, während die *Lorentz-Linie* allmählich verschwindet. Unterhalb von $T = 200 \text{ K}$ lassen sich die Spektren in guter Näherung alleine durch die Überlagerung aus der statischen D_2O -Linie ($\delta_Q = 2\pi \cdot 161 \text{ kHz}$ und $\eta_Q = 0,1$) mit der bewegungsverschmälerten $-\text{ND}_3^+$ -Linie ($\bar{\delta}_Q = 2\pi \cdot 40 \text{ kHz}$) beschreiben.

Ordnet man P1 der Rotation der $-\text{ND}_3^+$ - und $-\text{ND}_2$ -Gruppen zu, erwartet man den Linienformübergang für die schmale *Pake-Linie* anhand von DS-Ergebnisse knapp unterhalb von $T = 190 \text{ K}$. Man beobachtet ab etwa $T = 180 \text{ K}$ eine deutliche Abnahme der relativen Intensität dieser Linie. Einen schmalen Temperaturbereich einzugrenzen, in dem sich der entsprechende Linienformübergang ereignet, ist allerdings kaum möglich, da sich aufgrund der mit deutlich höherer Intensität überlagerten D_2O -Linie der Aufbau einer statischen *Pake-Linie* für die Aminogruppen nicht erkennen lässt. Es kann aus diesem Grund nicht klar gefolgert werden, dass dieser Linie der in der DS beobachteten Prozess P1 zuzuordnen ist. Auch wenn man im Spektrum bei $T = 140 \text{ K}$ noch Anzeichen der bewegungsverschmälerten Linie erkennt, kann anhand der Spektren jedoch unter Berücksichtigung einer breiten Verteilung der Korrelationszeiten $G(\log \tau_2)$ nicht ausgeschlossen werden, dass P1 mit der Rotation der Aminogruppen in Zusammenhang steht.

7.4.3 ^2H -STE der Wasser-Polylysin-Lösung

Mittels ^2H -STE-Experimenten wird nun die langsame Reorientierungsdynamik studiert. Zuerst finden dabei Untersuchungen an D_2O im Temperaturbereich zwischen $T = 182 \text{ K}$ und 155 K statt. In diesem Bereich befindet sich die Reorientierungsdynamik von Wasser (P2) im experimentellen Zeitfenster. In den ^2H -NMR-Spektren erkennt man zusätzlich zu den breiten D_2O -Linien ebenfalls Anteile der bewegungsverschmälerten *Pake-Linie*. Es ist zwar anzunehmen, dass diese Komponente zu dem STE-Signal beiträgt. Jedoch ist die Intensität dieser Linie im untersuchten Temperaturbereich sehr viel geringer als die der Wasserlinie, sodass diese in guter Näherung vernachlässigt werden kann. Die Intensitäten der breiten *Pake*-Anteile der N-D-Bindungen sind derart gering, dass man sie in den Spektren bei diesen Temperaturen nicht erkennen kann. Aufgrund der langsamen Dynamik von P3, erwartet man lediglich einen geringen, konstant überlagerten Signalbeitrag. Anschließend soll auch die Strukturrelaxation von ϵ -PLL analysiert werden. Diese Untersuchungen finden innerhalb eines sehr begrenzten Bereichs bei höheren Temperaturen in der Nähe von $T = 230 \text{ K}$ statt, für die erwartet wird, dass sich die Dynamik für P3 im entsprechenden Zeitfenster befindet.

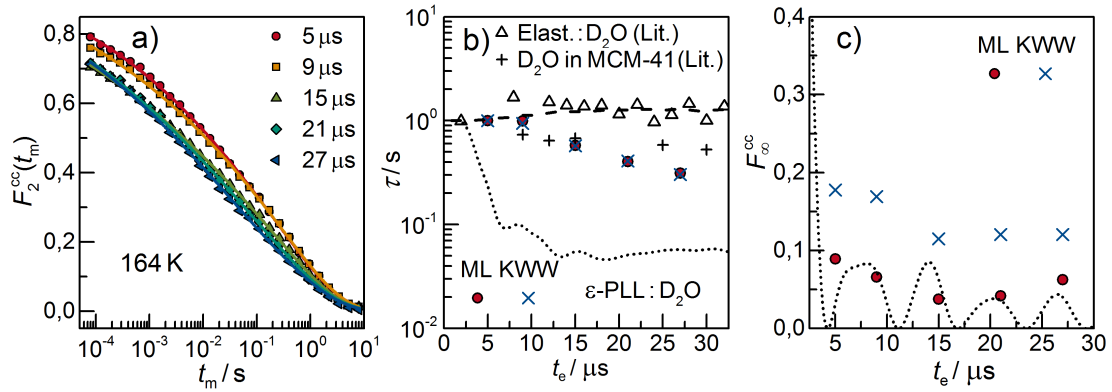


Abb. 52: Ergebnisse aus 2H -STE mit der Zeeman-Sequenz an einer ϵ -PLL-D₂O-Lösung mit 35 % Wasseranteil bei $T = 164 K$. In a) sind jeweils normierte Korrelationsfunktionen $F_2^{cc}(t_m)$ aufgetragen über t_m für unterschiedliche t_e . Die Linien stellen Anpassungen mit einer KWW-Funktion Gl. (94) dar. In b) sind auf den Wert für $t_e \rightarrow 0$ normierte Peak-Korrelationszeiten $\tau_p(t_e)/\tau_p(0)$ aus der Anpassung mit einer KWW-Funktion (Kreuze) sowie aus der mit einer ML-Funktion (Kreise) über t_e aufgetragen. Zum Vergleich sind ebenfalls normierte, mittlere Korrelationszeiten $\langle \tau \rangle(t_e)/\langle \tau \rangle(0)$ für eine Elastin-D₂O-Mischung mit %30 Wasseranteil (Dreiecke) sowie logarithmisch gemittelte Korrelationszeiten $\tau_m(t_e)/\tau_m(0)$ für D₂O in MCM-41 (Plus) gezeigt [182, 219]. Ebenfalls sind Ergebnisse aus RW-Simulationen für TJ (gestrichelte Linie) sowie für isotrope 10°-Sprünge (gepunktete Linie) aufgetragen [219]. In c) sind Ergebnisse für $F_\infty^{cc}(t_e)$ aus der KWW-Funktion und aus der ML-Funktion präsentiert. Die gepunktete Linie verdeutlicht dabei die t_e -Abhängigkeit für eine isotrope Bewegung.

Mit Verwendung der Zeeman-Sequenz und Variation von t_e bei $T = 164 K$ wird zuerst der Bewegungsmechanismus der O-D-Bindungen in D₂O studiert, vgl. Kap. 5.3.5. Die Anpassung an die Korrelationsfunktionen erfolgt sowohl mit einer KWW-Funktion Gl. (94) als auch mit der einer ML-Funktion jeweils mit zusätzlichen Relaxationstermen $\Phi_r^{cc}(t_m)$. Hierbei werden die aus begleitenden Saturation-Recovery-Messungen bestimmten Parameter der SGR in den jeweiligen Anpassungen festgehalten. In Abb. 52 a) sind für unterschiedliche t_e jeweils normierte Korrelationsfunktionen $F_2^{cc}(t_m)$ über t_m dargestellt. Aufgrund der gestreckten Kurvenform ist ersichtlich, dass die Reorientierungsdynamik der O-D-Bindungen sehr heterogen ist. Entsprechend folgen aus den Anpassungen sehr kleine Werte für die Streckungsparameter, welche sich als näherungsweise unabhängig von t_e erweisen. Aus der KWW-Funktion erhält man $\beta_K \approx 0,2$. Aus der ML-Funktion ergeben sich für γ etwas höhere Werte, welche knapp unterhalb von 0,3 liegen. Man erkennt, dass der Abfall von $F_2^{cc}(t_m)$ für alle untersuchten t_e im Wesentlichen auf der gleichen Zeitskala erfolgt, was zeigt dass die entsprechenden Zeitkonstanten nur schwach von t_e abhängig sind.

In Abb. 52 b) ist die t_e -Abhängigkeit der Korrelationszeiten verdeutlicht. Für einen Vergleich mit ebenfalls gezeigten Literaturergebnissen für D₂O in MCM-41 mit $d = 2,1 nm$ sowie für eine D₂O-Elastin-Mischung mit einem relativen Wasseranteil von 30 wt% ist $\tau_p(t_e)/\tau_p(t_e \rightarrow 0)$ aufgetragen [182, 219]. Der Wert $\tau_p(t_e \rightarrow 0)$ ergibt sich dabei

lediglich aus einer abgeschätzten Fortsetzung der Temperaturabhängigkeit der gemessenen Werte zu $t_e \rightarrow 0$. Für die ϵ -PLL-D₂O-Mischung zeigen die Korrelationszeiten eine schwache Abhängigkeit von t_e , was zeigt, dass große Sprungwinkel für die Reorientierungen der O-D-Bindungen verantwortlich sind. Wie man in Abb. 52 b) erkennt, liegt für alle drei dargestellten Systeme der gemeinsame Befund einer schwachen t_e -Abhängigkeit vor. Beim genauen Vergleich erkennt man für den Fall der D₂O- ϵ -PLL-Mischung jedoch die stärkste τ_p -Anhängigkeit⁴⁰, während diese für die D₂O-Elastin-Mischung am schwächsten ist und die Korrelationszeiten im Wesentlichen den theoretischen Werten für TJ aus RW-Simulationen folgen [219]. Die insgesamt schwache t_e -Abhängigkeit im Fall von D₂O wird ebenfalls anhand eines Vergleichs mit Simulationsergebnissen für isotrope 10°-Sprünge verdeutlicht [219]. Der Befund, dass die Reorientierungen der Wassermoleküle bei tiefen Temperaturen mit großen Sprungwinkeln erfolgen, spricht im Grunde nicht dafür, dass es sich bei diesem Prozess um einen β_{JG} -Prozess handelt, da ein solcher eher auf lokale Kleinwinkelbewegungen zurückzuführen wird [221].

In Abb. 52 c) sind Ergebnisse für $F_\infty(t_e)$ in Abhängigkeit von t_e jeweils aus der Anpassung einer KWW-Funktion bzw. einer ML-Funktion aufgetragen und mit errechneten Werten aus Gl. (90) für IR verglichen. Man erkennt, dass die Resultate aus der Anpassung mit der KWW-Funktion für alle t_e systematisch darüber liegen. Insbesondere die Ergebnisse für $F_\infty(t_e)$ können durch Signalbeiträge der Aminogruppen etwas beeinflusst werden. Jedoch zeigt sich anhand von $F_\infty(t_e)$ aus der ML-Funktion kein Anzeichen für eine Anisotropie der Bewegung oder einen überlagerten Signalbeitrag. Da aus der DS bekannt ist, dass die Heterogenität der Dynamik über eine CC-Funktion beschrieben werden kann, ist es naheliegend, dass für eine aussagekräftige Studie von $F_\infty(t_e)$ die ML-Funktion zu verwenden ist, da aus der Anpassung einer KWW-Funktion fälschlicherweise eine scheinbare Anisotropie hervorgeht. Aufgrund der breiten Verteilung der Korrelationszeiten von D₂O in diesem System ist die Wahl des geeigneten Modells bei der Anpassung entscheidend.

Des Weiteren werden zur Untersuchung der D₂O-Dynamik jeweils Peak-Korrelationszeiten für unterschiedliche Temperaturen mit Hilfe der *Spin-Alignment-Sequenz* bei einer kurzen Evolutionszeit von $t_e = 5 \mu\text{s}$ bestimmt. Die normierten Korrelationsfunktionen F_2^{ss} sind in Abb. 53 a) gezeigt, welche ebenfalls vergleichend mit einer KWW- und einer ML-Funktion angepasst werden. Dabei wird $T_{1,Q}$ als freier Parameter behandelt und $\beta_{1Q} = 1$ angenommen. Erneut erkennt man die stark gestreckte Kurvenform, wobei sich aus der Anpassung etwas höhere Werte $\beta_K \approx 0,25$ und $\gamma \approx 0,35$ als aus dem *Zee-man*-Experiment ergeben. Die Streckungsparameter lassen dabei keine Abhängigkeit von der Temperatur erkennen. Im Folgenden wird nun ebenfalls die Reorientierungsdynamik von ϵ -PLL mittels STE-Experimenten studiert.

⁴⁰ Wie schon erwähnt wurde, ist ein geringer Einfluss von Signalbeiträgen der Deuteronen in N-D-Bindungen nicht ausgeschlossen und könnte ebenfalls zu geringen Abweichungen im Verhalten von τ_p führen.

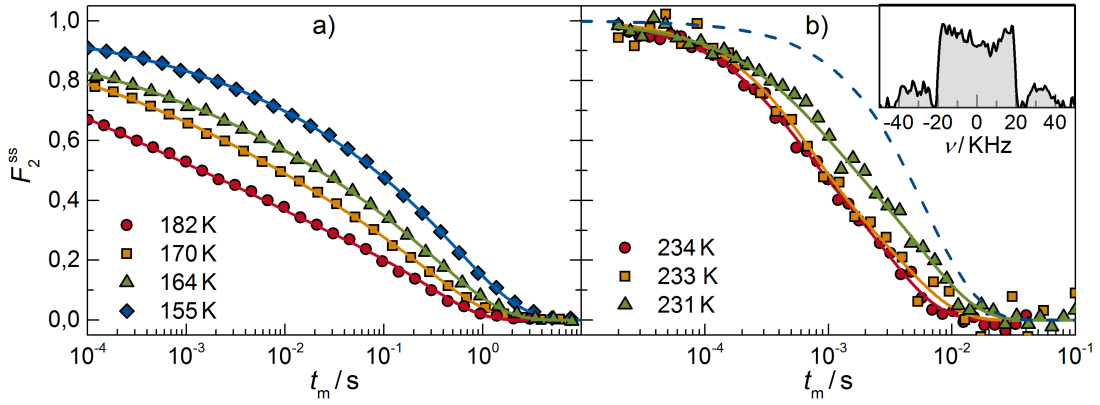


Abb. 53: Normierte Korrelationsfunktionen $F_2^{ss}(t_m)$ über t_m aus ^2H -STE mit der *Spin-Alignment*-Sequenz mit $t_e = 5 \mu\text{s}$ an einer ϵ -PLL- D_2O -Lösung mit 35 % Wasseranteil bei unterschiedlichen Temperaturen. Anpassungen mit einer KWW-Funktion Gl. (94) sind als durchgezogene Linien dargestellt. In a) sind Korrelationsfunktionen im Bereich $T \leq 182 \text{ K}$ und in b) solche für $T \geq 231 \text{ K}$ präsentiert. Die gestrichelte Linie in Teilbild b) verdeutlicht die Echodämpfung durch Relaxation bei $T = 231 \text{ K}$. Das eingesetzte Teilbild zeigt ein Beispiel eines STE-Spektrums bei der kürzesten Mischzeit.

Aufgrund der Annahme, dass die Strukturrelaxation von ϵ -PLL den Prozess P3 darstellt, wird anhand der Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstante dieses Prozesses erwartet, dass bei etwa $T = 230 \text{ K}$ der α -Prozess im Zeitfenster des STE-Experiments liegt. Die ^2H -Spektren aus der SE-Sequenz bestehen in diesem Temperaturbereich aus der Superposition von 4 Spektrallinien, wobei die *Lorentz-Linie* bei weitem dominiert. Im Gegensatz zum *Zeeman*-Experiment, bei dem durch die störende Überlagerung des *Lorentz*-Anteils eine Untersuchung der ϵ -PLL-Dynamik verhindert wird, tragen bei der *Spin-Alignment*-Sequenz solche Anteile mit ausgemittelten Quadrupolfrequenzen nicht zum Echosignal bei, da während der Evolutionszeit keine Phasenentwicklung stattfindet und so der Sinus von Null zu zwei Zeiten miteinander korreliert wird. Um die Strukturrelaxation von ϵ -PLL zu studieren, werden die Signalbeiträge der $-\text{ND}_3^+$ -Gruppe untersucht, da sich diese anhand der spektralen Form klar identifizieren und durch teilrelaxierte Messungen aufgrund der kürzeren SGR selektieren lassen. Die Teilrelaxation wird sowohl mit einer der *Spin-Alignment*-Experimente vorangehenden *Saturation-Recovery*- als auch mit einer *Inversion-Recovery*-Sequenz realisiert. Beide Methoden erweisen sich hierbei als geeignet. Anhand der charakteristischen Linienbreite mit dem reduzierten Anisotropieparameter $\bar{\delta}_Q = 40 \text{ kHz}$ lassen sich diese Beiträge deutlich identifizieren. Zwar ist es aufgrund der unterschiedlichen SGR nicht möglich zugleich beide breiten *Pake*-Anteile vollständig zu eliminieren, dennoch lassen sich diese mit geeigneter Wahl von t_r weitgehend unterdrücken, sodass deren Einfluss in guter Näherung vernachlässigbar ist. Aufgrund der steilen Temperaturabhängigkeit von τ_p für P3 erwartet man, dass ausschließlich für einen sehr schmalen Temperaturbereich Korrelationsfunktionen F_2^{ss} innerhalb des experimentell zugänglichen Zeitfensters vorliegen. Die obere Grenze des messbaren Bereichs ist dabei durch die entsprechende Zeitkonstante $T_{1,Q}$ limitiert, welche in den Anpassungen als frei-

er Parameter behandelt werden muss. In Abb. 53 b) sind für drei eng benachbarte Temperaturen normierte Korrelationsfunktionen F_2^{ss} aus teilrelaxierten Messungen aufgetragen. Peak-Korrelationszeiten τ_p ergeben sich aus der jeweiligen Anpassung einer KWW-Funktion mit Gl. (94). Dabei resultieren sehr hohe Werte für die Restkorrelation mit $F_\infty^{ss} \approx 0,5$. Anhand der Fouriertransformierten STE-Signale lässt sich überprüfen, in welchem Maße die unterschiedlichen Spezies bei den durchgeführten STE-Experimenten beteiligt sind. Am Beispiel des in Abb. 53 b) eingesetzten Teilbilds ist verdeutlicht, dass bei den durchgeführten STE-Experimenten ausschließlich die Magnetisierung der bewegungsverschmälerten *Pake-Linie* mit $\bar{\delta}_Q = 2\pi \cdot 40 \text{ kHz}$ signifikant zum Signal beiträgt.

7.4.4 ^1H -Spektren der Wasser-Polylysin-Lösung

Aus keiner der durchgeführten ^2H -NMR-Methoden sind direkte Anzeichen für den in der DS-Studie beobachteten Prozess P4 hervorgegangen. Hingegen weisen die Ergebnisse darauf hin, dass es sich bei P3 um die strukturelle α -Relaxation von ϵ -PLL handeln könnte. Hinsichtlich der Untersuchung der ϵ -PLL-Dynamik ist man dabei ausschließlich sensitiv auf austauschbare ^2H -Kerne an den Aminogruppen. Nachteilig ist hierbei, dass diese Kerne neben der Strukturrelaxation den chemischen Austauschprozessen unterliegen sowie teilweise der schnellen, überlagerten Rotation um eine Bindungsachse. Außerdem liegen in bestimmten Temperaturbereichen nur sehr geringe relative Signalanteile vor. Falls es sich bei P4 tatsächlich, wie von Cervený et al. angenommen wird, um die Strukturrelaxation von ϵ -PLL handelt, sollte sich dieser Prozess anhand von Untersuchungen der CH_2 -Dynamik deutlich erkennen lassen, da für solche Gruppen kein chemischer Austausch und keine überlagerten Reorientierungen stattfinden. Da die ^1H -NMR-Spektren sensitiv auf Bewegungen der CH_2 -Gruppen in einem geeigneten dynamischen Bereich sind, sollte der Linienformübergang der entsprechenden Spektrallinie repräsentativ für die Dynamik des α -Prozesses von ϵ -PLL sein. Dieser sollte sich in einem Temperaturbereich ereignen, in dem die strukturelle α -Relaxation auf der Zeitskala von $T_2^* = 1/(\pi w_{\text{FWHM}}) \approx 5 \mu\text{s}$, vgl. Gl. (66), erfolgt. Dabei bezieht sich FWHM auf die volle Halbwertsbreite der *Gauß*-förmigen Spektrallinie im statischen Grenzfall. Da die Temperaturen für P3 und P4 bei der entsprechenden Korrelationszeit sich um als 30 K voneinander unterscheiden, siehe Abb. 8, stellt die ^1H -LFA eine vielversprechende Methode dar, um zu überprüfen, ob sich die Befunde der ^2H -NMR-Methoden bestätigen lassen, oder doch P4 den α -Prozess charakterisieren könnte. Vergleichend werden Spektren für eine Probe mit ϵ -PLL und H_2O und für eine teildeuterierte Probe mit ϵ -PLL und D_2O aufgenommen.

In Abb. 54 sind für beide Proben jeweils ^1H -NMR-Spektren für Temperaturen zwischen $T = 260 \text{ K}$ und 225 K aufgetragen. In diesem Temperaturbereich bestehen diese jeweils aus der Überlagerung von zwei Linien mit unterschiedlicher Breite. Für beide Proben weist die schmale der beiden Linien jeweils für alle untersuchten Temperaturen eine *Lorentz*-Form auf. Hingegen findet für die breitere beim Herunterkühlen ein allmählicher Übergang von einer *Lorentz*-Form zu einer *Gauß*-Form statt. Für eine quantitative Analyse wird diese Spektrallinie im Übergangsbereich mit einer *Pseudo-Voigt*-Funktion

angepasst, woraus sich die Halbwertsbreite sowie die Intensität in Abhängigkeit der Temperatur ergeben. Während die breite Linie für beide Proben annähernd gleiche Eigenschaften aufweist, erkennt man Unterschiede in der Halbwertsbreite sowie in der relativen Intensität für die schmalere der beiden. Im Fall von D_2O macht sich nämlich die abgeschwächte intermolekulare DW aufgrund der Isotopenverdünnung durch eine deutlich geringere Linienbreite bemerkbar. Bei $T = 225\text{ K}$ liegt jeweils der Grenzfall langsamer Bewegung mit einer Halbwertsbreite von $w_{FWHM} = 63,5\text{ kHz}$ vor. Anhand der in Abb. 54 aufgetragenen Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite zeigt sich, dass die experimentellen Beobachtungen mit dem anhand der DS-Ergebnissen für P4 in der Nähe von $T = 270\text{ K}$ angenommenen Temperaturbereich des Linienformübergangs unvereinbar ist. Dieser ergibt sich aus der entsprechenden Korrelationszeit $\tau_1 = \tau_2 = 5\text{ }\mu\text{s}$ bzw. $\tau_1 = 3\tau_2 = 15\text{ }\mu\text{s}$ für den Grenzfall kleiner Sprungwinkel, vgl. Kap. 2. Solch hohe Temperaturen liegen jedoch deutlich oberhalb derer, bei denen sich erste Anzeichen von Beiträgen statischer Festkörperlinien zeigen. Die für P3 erwartete Temperatur $T \approx 235\text{ K}$ ist hingegen konsistent mit dem experimentell beobachteten Temperaturbereich in dem ein solcher Linienformübergang stattfindet. Beispielsweise geht für $T = 240\text{ K}$ anhand der DS-Ergebnissen für P4 eine wesentlich längere Peak-Korrelationszeit von 10 ms hervor. In Einklang mit den Befunden aus allen vorangegangenen ^2H -NMR-Untersuchungen geht somit auch aus der Analyse der ^1H -Spektren bestätigend hervor, dass P3 anstatt P4 den α -Prozess für ϵ -PLL beschreibt.

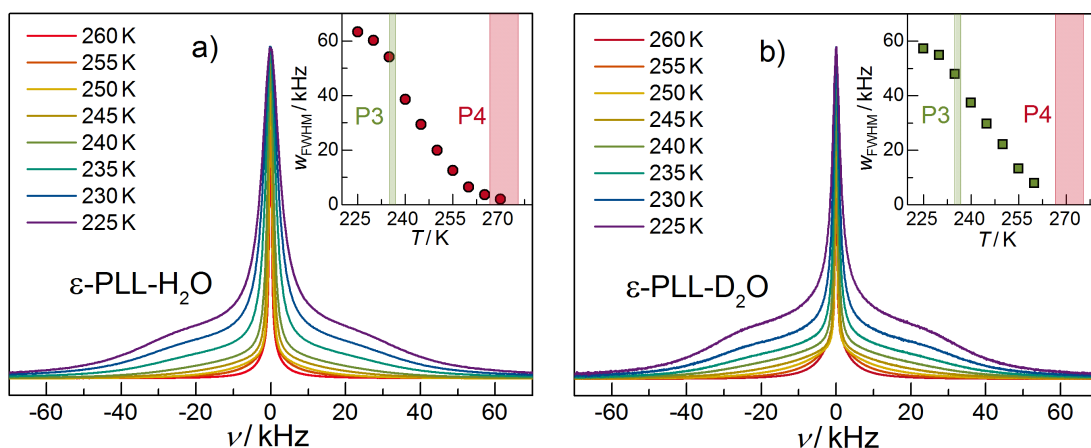


Abb. 54: ^1H -NMR-Spektren für ϵ -PLL-Wasser-Lösungen mit 33 % Gewichtsanteil H_2O [Teilbild a)] und mit 35 % D_2O [Teilbild b)] für unterschiedliche Temperaturen. Die eingesetzten Teilbilder zeigen jeweils die Halbwertsbreite w_{FWHM} der breiteren der beiden Spektrallinien in Abhängigkeit von T . Darin markieren die schattierten Bereiche die aufgrund der τ_p -Werte aus DS erwarteten Temperaturen der Linienformübergänge für P3 und P4. Diese Bereiche grenzen jeweils Temperaturen für Korrelationszeiten von $\tau_2 = \tau_1 = 5\text{ }\mu\text{s}$ bis $3\tau_2 = \tau_1 = 15\text{ }\mu\text{s}$ (Grenzfall kleiner Sprungwinkel) ein.

In Abb. 55 sind für beide Proben jeweils die anteiligen Integralintensitäten der schmalen Spektrallinie an denen des gesamten Spektrums W_{1H} über die Temperatur aufgetragen. Am Vergleich mit den errechneten Anteilen sowohl für alle austauschbaren

^1H -Kerne $W_{1\text{H}}^{(a)}$ sowie denen für Wasser $W_{1\text{H}}^{(w)}$ erkennt man, dass im Temperaturbereich zwischen $T = 220\text{ K}$ und 250 K für beide Proben jeweils $W_{1\text{H}}$ mit den errechneten Werten für $W_{1\text{H}}^{(w)}$ übereinstimmt. Das bestätigt die Annahme, dass die schmale Linie in diesem Bereich ausschließlich der Magnetisierung der ^1H -Kerne in H_2O zuzuordnen ist, was wiederum in Einklang mit den Befunden einer schnellen H_2O - und deutlich langsameren PLL-Dynamik bei $T = 220\text{ K} - 250\text{ K}$ ist. Die breite Linie ergibt sich demnach aus allen ^1H -Kernen innerhalb der ϵ -PLL-Moleküle. Oberhalb von $T = 250\text{ K}$ steigt $W_{1\text{H}}$ mit Temperaturerhöhung jedoch an. Bei $T = 270\text{ K}$ stimmt $W_{1\text{H}}$ schließlich mit dem Wert für $W_{1\text{H}}^{(a)}$ überein. Dies gibt Anlass zur Annahme, dass bei dieser Temperatur die schmale Linie durch die Magnetisierung aller austauschbaren ^1H -Kerne bestimmt ist. Es wird angenommen, dass sich am Übergang von $W_{1\text{H}}^{(a)}$ zu $W_{1\text{H}}^{(w)}$ der chemische Austausch erkennen lässt.

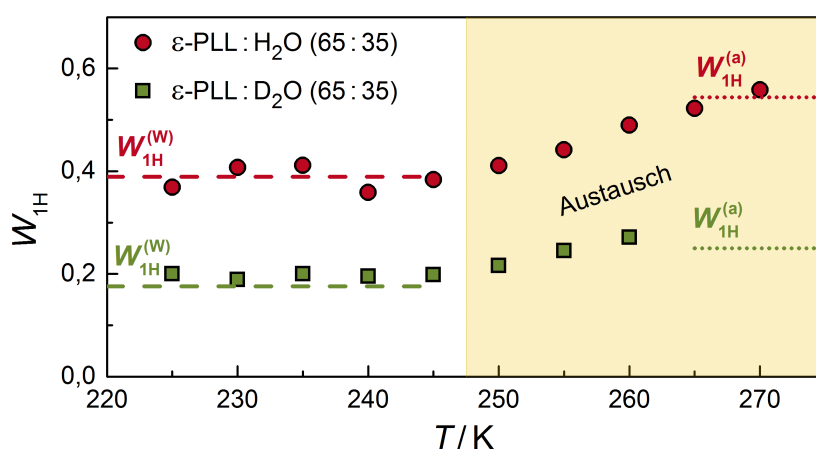


Abb. 55: Gewichtung der schmalen Spektrallinie $W_{1\text{H}}$ für ϵ -PLL-Wasser-Lösungen mit 33 % Gewichtsanteil H_2O (Kreise) sowie mit 35 % D_2O (Quadrate). Gestrichelte Linien stellen für die jeweiligen Mischungsverhältnis erwartete Gewichtungen der Wassersignale $W_{1\text{H}}^{(w)}$ und gepunktete Linien die aller chemisch austauschbaren ^1H -Kerne $W_{1\text{H}}^{(a)}$ dar. Die schattierte Fläche markiert den Temperaturbereich, in dem der chemische Austausch schnell auf der spektralen Zeitskala erfolgt.

7.4.5 Peak-Korrelationszeiten der Wasser-Polylysin-Lösung

Anhand der durchgeführten ^1H - und ^2H -NMR-Experimente lassen sich jeweils Korrelationszeiten für einen geeigneten Temperaturbereich bestimmen. Gegenüber der DS bietet sich mit der NMR-Spektroskopie zusätzlich die Möglichkeit, anhand der Spektrenform und Linienbreite die unterschiedlichen Bewegungsprozesse entsprechenden molekularen Gruppen zuzuordnen. Die Resultate aus den verschiedenen NMR-Experimenten sind in Abb. 56 zusammen mit den Werten aus der DS aufgetragen. Man erkennt eine gute Übereinstimmung der NMR-Resultate mit den Ergebnissen aus der DS für die Prozesse P2 und P3.

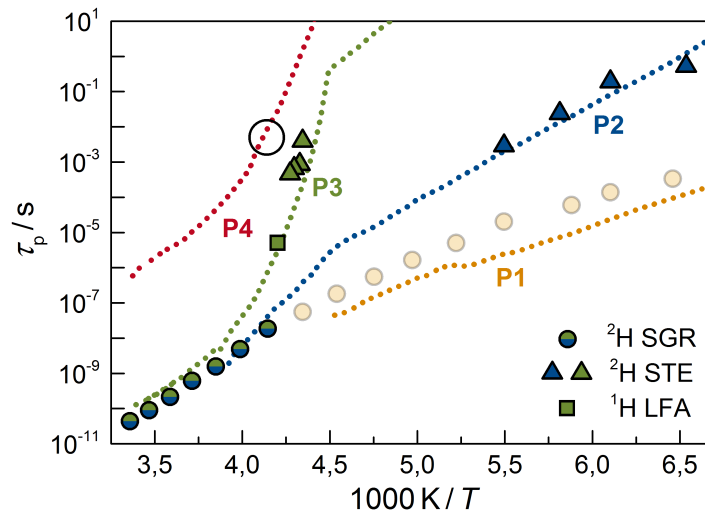


Abb. 56: Vergleich von τ_p aus unterschiedlichen NMR-Experimenten (Symbole) und solchen aus DS (Linien) [40]. Aufgetragen sind Ergebnisse aus der Analyse der ^2H -NMR-SGR (Kreise) und aus ^2H -STE-Experimenten mit der *Spin-Alignment-Sequenz* mit $t_e = 5 \mu\text{s}$ (Dreiecke). Der eingekreiste Bereich markiert die Zeitskala, auf der ein chemischer Austausch bei $T \approx 240 \text{ K}$ stattfindet und ergibt sich aus dem beobachteten Übergang zwischen mehrstufiger und exponentieller SGR.

Übereinstimmend mit der Annahme von Cervený et al., zeigt sich mit allen Methoden, dass P2 die Dynamik von Wasser charakterisiert. Peak-Korrelationszeiten aus der ^2H -SGR ergeben sich für den Temperaturbereich oberhalb von $T = 240 \text{ K}$ aus den gemittelten Relaxationsraten aller Molekülgruppen. Es wird angenommen, dass diese in guter Näherung die Dynamik von D_2O bei hohen Temperaturen beschreiben. Dabei sind die entsprechenden Werte in Einklang mit denen für P2. Die Prozesse P1 bis P3 laufen jedoch bei hinreichend hohen Temperaturen zusammen und zeigen eine im Wesentlichen gemeinsame Temperaturabhängigkeit. Für den Temperaturbereich unterhalb von $T = 250 \text{ K}$ werden aus ^2H -NMR-SGR-Messungen keine Werte für τ_p bestimmt, da die notwendige Information über die genaue Form bzw. Breite der spektralen Dichte nicht bekannt ist. Der Vergleich der gemessenen SGR-Zeitkonstanten mit denen, welche für P2 anhand der DS-Ergebnisse erwartet werden, zeigt jedoch eine eindeutige Übereinstimmung. Anhand der STE-Experimente lassen sich für D_2O bei $T \leq 182 \text{ K}$ Peak-Korrelationszeiten bestimmen. Dabei folgen die Peak-Korrelationszeiten einem *Arrhenius-Gesetz* mit einer Aktivierungsenergie von $E_A = 0,5 \text{ eV}$, was ebenfalls für Wasser in MCM-41 sowie für eine Vielzahl anderer Systeme beobachtet wird, vgl. Kap. 1 und somit typisch für die Wasserdynamik bei solch tiefen Temperaturen ist. Die Peak-Korrelationszeiten für D_2O liegen dabei aufgrund von schwachen Isotopeneffekten etwas oberhalb der Ergebnisse aus der DS für H_2O . Darüber hinaus geht aus der STE-Studie hervor, dass die Reorientierungen der O-D-Bindungen vorzugsweise mit großen Sprungwinkeln erfolgen. Diese Beobachtung ist ebenfalls in Einklang mit Resultaten für den Reorientierungsmechanismus von D_2O im *Confinement* und an Pro-

teinmatrizen [182, 219]. Wie auch im Fall der in dieser Arbeit untersuchten Dynamik von D_2O in Silikaporen, zeigen die Ergebnisse aus der DS ebenfalls bei $T \approx 220$ K ein Übergang in der Temperaturabhängigkeit. Sowohl dieser Übergang von einem fragilen Verhalten zu einem *Arrhenius*-Verhalten bei $T \approx 220$ K, die Aktivierungsenergie von $E_A = 0,5$ eV, die vergleichbaren Absolutwerte der Korrelationszeiten bei tiefen Temperaturen, sowie der Reorientierungsmechanismus über große Sprungwinkel, stellen somit vermutlich universelle Eigenschaften der Wasserdynamik (im *Confinement*) dar. Dennoch lassen sich gewisse quantitative Unterschiede erkennen. Speziell zeigt sich im Fall der ϵ -PLL-Wasser-Lösung im gesamten Temperaturbereich eine etwas langsamere Reorientierungsdynamik verglichen mit der für Wasser in Silikaporen.

Darüber hinaus werden anhand von STE-Untersuchungen der Reorientierung der durch anisotrope Bewegung gemittelten elektrischen Feldgradientensensoren der N-D-Bindungen der $-ND_3^+$ -Gruppen Peak-Korrelationszeiten oberhalb von $T = 230$ K bestimmt. Anhand der spektralen Signatur lässt sich dabei eindeutig erkennen, dass die Messungen der Korrelationsfunktion ausschließlich an den 2H -Kernen der $-ND_3^+$ -Gruppen erfolgen, was insbesondere einen Beitrag von Wasser ausschließt. Dabei wird die Reorientierung der Symmetrieachse mit dem anisotrop gemittelten Anisotropieparameter $\bar{\delta}_Q$ beobachtet, welcher aufgrund der überlagerten Dynamik der Hauptkette die Strukturrelaxation von ϵ -PLL abbildet. Die daraus resultierenden Peak-Korrelationszeiten stimmen sehr gut mit den Werten für P3 überein. Zusätzlich erfolgt der Linienformübergang der breiten 1H -Spektrallinie, welche ebenfalls anhand der Integralintensität ϵ -PLL zugeordnet wird bei einer Temperatur, welche anhand der DS-Ergebnisse für P3 erwartet wird, was ebenfalls dafür spricht, dass P3 charakteristisch für die Dynamik von ϵ -PLL ist.

P4 ist in keinem der durchgeführten Experimente als direkter Bewegungsprozess erkennbar. Da es in den 1H -Spektren bei Temperaturen in der Nähe von $T = 270$ K keine Anzeichen für ein statisches Festkörperspektrum gibt, kann es sich bei P4 nicht um den α -Prozess von ϵ -PLL handeln, falls für die $-CH_2$ -Gruppen keine zusätzlichen Bewegungsprozesse überlagert sind, welche die beobachtete Bewegungsverschmälerung der Spektrallinie begründen könnten.

Es ist somit nicht ausgeschlossen, dass die Rotation der Aminogruppen mit P1 als schwacher Prozess in der DS beobachtet wird, da sowohl der entsprechende Linienformübergang der 2H -Spektren als auch die Ergebnisse der SGR mit den entsprechenden Korrelationszeiten aus der DS vereinbar sind.

Bei der Übergangstemperatur $T = 240$ K von einer ein- zu einer zwei-stufigen 2H -SGR ist die Zeitskala des chemischen Austauschs zwischen Wasserstoffen der Aminogruppen und der Wassermoleküle durch die kürzeste Zeitkonstante der SGR charakterisiert. Aufgrund der Übereinstimmung mit den DS-Ergebnissen für P4, wäre es denkbar, dass die entsprechenden Werte den chemischen Austauschprozess darstellen könnten.

In sich konsistent sprechen die Ergebnisse der kombinierten NMR-Studie gemeinsam dafür, dass P3 die Strukturrelaxation von ϵ -PLL darstellt. Die Untersuchungen von Cervený et al. haben jedoch gezeigt, dass sich bei einer Temperatur, bei der die Korrelationszeit für P4 gerade 100 s beträgt, in der DSC ein Glasübergang beobachten lässt und darüber hinaus die dielektrische Stärke für P3 mit höherem Wasseranteil systematisch ansteigt. Diese Befunde ergeben ebenfalls ein scheinbar eindeutiges Gesamtbild, welches jedoch mit den anhand der NMR-Ergebnisse getroffenen Annahmen unvereinbar ist. Möglicherweise muss deshalb eine etwas anderen Interpretation der NMR-Resultate erfolgen. Diese besagen zwar eindeutig, dass P3 keinen von der Bewegung der ϵ -PLL-Moleküle isolierten Wasserprozess darstellen kann, da sich für die ϵ -PLL-Moleküle ebenfalls Dynamik auf entsprechender Zeitskala beobachten lässt, jedoch kann anhand dieser Beobachtungen nicht ausgeschlossen werden, dass einer solchen Bewegung eine langsamere Dynamik überlagert ist. Diese könnte die strukturelle α -Relaxation von ϵ -PLL sein, welche dann durchaus P4 darstellen könnte. Es ist möglich, dass die Dynamik der Wassermoleküle in direkter Nähe zu den Grenzflächen mit P3 charakterisiert ist, P2 hingegen Reorientierungen von Wasser in weiter entfernten Bereichen darstellt. Für diesen Fall lässt sich annehmen, dass bei den NMR-Experimenten die SGR und die Linienform bei hinreichend schnellem Austausch lokaler Umgebungen von der deutlich schnelleren Dynamik dominiert wird. Die Signalanteile des Wassers wären dann durch den langsameren Prozess P3 kaum beeinflusst. Falls P3, wie von Cervený et al. angenommen wird, nicht die Strukturrelaxation von ϵ -PLL darstellt, bedeutet das, dass damit ein kollektiver Bewegungsprozess der ϵ -PLL-Moleküle und der daran angrenzenden Wassermoleküle beobachtet wird. Dies würde im Grunde das von Cervený et al. angenommene *slaving-model* bestätigen. Auch wenn Wassermoleküle an dem Bewegungsprozess P3 involviert sind, ist dieser dann keineswegs repräsentativ für das Verhalten von *Bulk*-Wasser.

7.5 Glycerindynamik in Silikaporen

Mit dem Ziel generelle *Confinement*-Effekte auf die Dynamik von wasserstoffbrückenbildenden Flüssigkeiten zu identifizieren, werden nun Untersuchungen an Glycerin⁴¹ in MCM-41 durchgeführt. Durch die dabei gewonnenen Erkenntnisse, lassen sich möglicherweise ebenfalls Rückschlüsse auf die Wasserdynamik ziehen.

7.5.1 ²H-SGR für Glycerin(D5) in MCM-41

Zunächst wird die ²H-SGR für Glycerin(D5) in MCM-41 mit Porendurchmessern von $d = 2,1$ nm (C10), $2,4$ nm (C12) und $2,8$ nm (C14*) untersucht. Die SGR ist dabei sensitiv auf Reorientierungen der C-D-Bindungen. In Abb. 57 a) ist der Magnetisierungsaufbau $M(t_r)/M_0$ oberhalb der T_1 -Minima für Temperaturen zwischen $T = 318$ K und 320 K zusammen mit einstufigen Anpassungen mit Gl. (71) aufgetragen und mit Ergebnissen für Glycerin(D5) im *Bulk* verglichen. Wie im Fall der gezeigten Beispielen, lässt sich $M(t_r)/M_0$ jeweils für alle untersuchten Porendurchmesser bei hinreichend hohen Temperaturen mit einer exponentiellen SGR beschreiben. Hingegen zeigen sich bei

⁴¹ Die Studien an reinem Glycerin in Silikaporen erfolgen in kooperativer Zusammenarbeit mit Melanie Reuhl.

tiefen Temperaturen gewisse Abweichungen von einer solchen, wie ebenfalls am gezeigten Beispiel für $T = 210\text{ K}$ verdeutlicht ist. Eine Anpassung mit einer zweistufigen Funktion beschreibt die Messdaten deutlich besser. Auch mit einem Streckungsparameter $\beta_1 < 1$ ergibt sich keine angemessene Beschreibung der Daten.

In Abb. 57 b) sind die aus einstufigen Anpassungen resultierenden Zeitkonstanten T_1 über die reziproke Temperatur dargestellt. Für alle untersuchten Proben einschließlich *Bulk*-Glycerin ergeben sich T_1 -Minima in der Nähe von $T = 290\text{ K}$. Die genauen Temperaturen unterscheiden sich dabei gerade einmal um maximal 3 K. Oberhalb der T_1 -Minima ist die SGR jeweils identisch zu der für Glycerin im *Bulk*. Auch unterhalb der T_1 -Minima zeigen sich nur relativ geringe Unterschiede, wobei sich in diesem Bereich, insbesondere für die beiden größeren Porendurchmesser, etwas kürzere T_1 ergeben als im Fall von *Bulk*. Über den gesamten Temperaturbereich zeigen sich für $d = 2,1\text{ nm}$ näherungsweise identische Zeitkonstanten wie für *Bulk*-Glycerin. Für $d = 2,4\text{ nm}$ und $2,8\text{ nm}$ hingegen liegen die T_1 -Werte bei den Minima etwas höher, was zeigt, dass für Glycerin in Silikamatrizen eine etwas breitere Korrelationszeitenverteilung $G(\log \tau_2)$ vorliegt als im *Bulk*. Insgesamt lässt sich zusammenfassen, dass die beobachteten *Confinement*-Effekte hinsichtlich der SGR sehr gering sind.

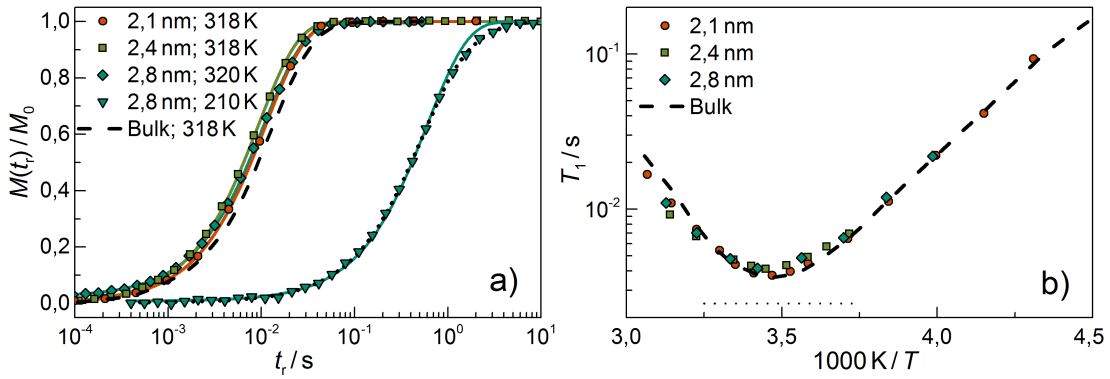


Abb. 57: ^2H -SGR für Glycerin(D5) in MCM-41 mit unterschiedlichem Porendurchmesser (Symbole) sowie im *Bulk* (gestrichelte Linien). In a) ist jeweils der Aufbau der normierten ^2H -Magnetisierung $M(t_r)/M_0$ bei vergleichbaren Temperaturen oberhalb der T_1 -Minima aufgetragen. Die durchgezogenen Linien zeigen einstufige Anpassungen mit Gl. (71). Für $d = 2,8\text{ nm}$ ist zusätzlich $M(t_r)/M_0$ bei einer deutlich tieferen Temperatur von 210 K gezeigt. Die gepunktete Linie zeigt eine zweistufige Anpassung. In b) sind die aus der einstufigen Auswertung resultierenden Zeitkonstanten T_1 dargestellt.

7.5.2 ^2H -STE-Experimente an Glycerin(D5) in MCM-41

Um *Confinement*-Effekte auf den Reorientierungsmechanismus zu untersuchen, werden STE-Experimente mit der *Zeeman-Sequenz* verwendet. Diese t_e -abhängige Studie findet an Glycerin in $2,1\text{ nm}$ -Poren statt. Die Anpassung an die Korrelationsfunktionen $F_2^{\text{cc}}(t_m)$ erfolgt entweder mit der KWW- oder mit der ML-Funktion, vgl. Kap. 2 und dem zusätzlichen Relaxationsterm $\Phi_r^{\text{cc}}(t_m)$ unter Verwendung der aus begleitenden

Saturation-Recovery-Messungen bekannten Parameter der SGR. Für lange Evolutionszeiten resultieren aufgrund von Reorientierungen während t_e als auch durch die SSR deutlich reduzierte Anfangsamplituden.

In Abb. 58 sind normierte Echoabfälle F_2^{cc} für unterschiedliche t_e aufgetragen. An der Verschiebung dieser zu kürzeren Mischzeiten erkennt man, dass mit längeren t_e kürzere Zeitkonstanten für F_2^{cc} folgen. In Abb. 58 a) ist gezeigt, dass sowohl mit der Anpassung einer KWW- als auch mit der ML-Funktion gleichermaßen alle Kurven gut beschrieben werden. Daraus erhält man jeweils die t_e -abhängigen Zeitkonstanten τ_K bzw. τ_p , Streckungsparameter β_K oder γ sowie die Restkorrelation F_∞ . Wie sich an dem in Abb. 58 b) gezeigten Beispiel für $t_e = 120 \mu s$ deutlich erkennen lässt, liegt bei sehr langen $t_e \gtrsim 50 \mu s$ ein beachtlicher Teil des Echoabfalls außerhalb des experimentellen Zeitfensters, welches durch die Bedingung $t_m > t_e$ beschränkt ist. Aus diesem Grund muss man für die längsten der verwendeten t_e das Vorliegen einer unteren Grenze für die resultierenden Zeitkonstanten in Betracht ziehen, da den Anteilen kürzester elementarer Sprungzeiten τ_j entsprechende Magnetisierungsbeiträge schon während der Evolutionszeiten verloren gehen. Bei kurzen Evolutionszeiten ergeben sich Streckungsparameter der KWW $\beta_K \approx 0,6$. Diese fallen zu längeren Zeiten hin stetig bis auf den Wert $\beta_K = 0,3$ bei $t_e = 120 \mu s$ ab (nicht gezeigt). Es ergeben sich somit ähnliche Werte wie für Glycerin im *Bulk*, welche zwischen 0,6 und 0,4 liegen [20].

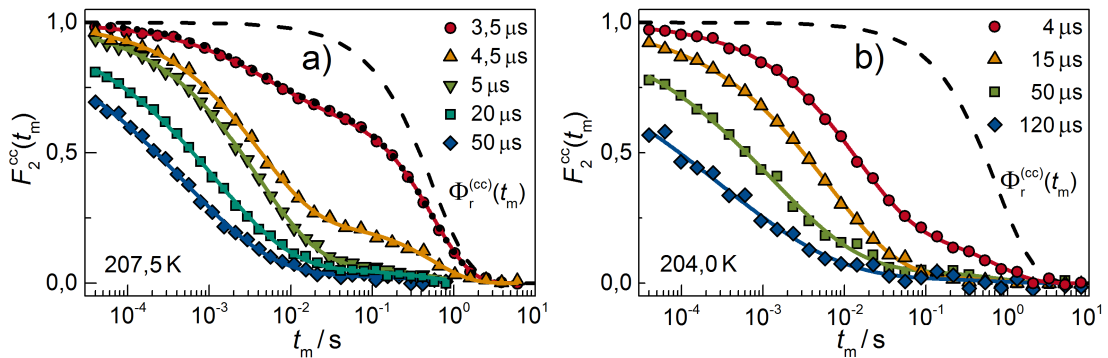


Abb. 58: F_2^{cc} aus ^2H -STE-Messungen bei verschiedenen Evolutionszeiten jeweils mit der Zeeman-Sequenz für Glycerin(D5) in MCM-41 (Symbole) mit $d = 2, 1 \text{ nm}$. In a) sind F_2^{cc} für $T = 207,5 \text{ K}$ und in b) für $T = 204,0 \text{ K}$ dargestellt. Die durchgezogenen Linien zeigen jeweils Anpassungen mit einer KWW-Funktion, Gl. (94). In a) sind zusätzlich mit den gepunkteten Linien Anpassungen mit der ML-Funktion dargestellt. Die Echodämpfung durch Relaxation $\Phi_r^{cc}(t_m)$ ist durch die gestrichelten Linien verdeutlicht.

Die Ergebnisse für $F_\infty^{cc}(t_e)$ sind in Abb. 59 a) dargestellt. Zusätzlich sind mit Gl. (90) für IR errechnete Werte aufgetragen. Insbesondere bei Anpassung mit der ML-Funktion zeigen die experimentellen Ergebnisse eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten für IR. Für den Fall der KWW-Funktion liegen die Daten etwas oberhalb der theoretischen Werte. Unabhängig von der verwendeten Anpassung lässt sich aus der t_e -Abhängigkeit von $F_\infty^{cc}(t_e)$ keine signifikante Abweichung von einer isotropen Reorientierung der C-D-Bindungen der Glycerinmoleküle in den untersuchten Silika-

poren erkennen. Man erkennt außerdem, dass die periodische Modulation der experimentellen Daten dem erwarteten Verhalten für $\delta_Q = 125$ kHz entspricht, was besagt, dass sich mit der verwendeten Definition der Pulszeitpunkte auf die Mitte der endlichen Pulsdauer korrekte Zeitpunkte bzw. Evolutionszeiten ergeben.

Peak-Korrelationszeiten τ_p aus Anpassungen mit der ML- sowie der KWW-Funktion, sind in Abb. 59 b) dargestellt. Man erkennt, dass diese mit längeren Evolutionszeiten zu deutlich kürzeren Werten abfallen. Ergebnisse aus der Anpassung mit der ML-Funktion liegen etwa 20 % unterhalb derer aus der KWW-Anpassung. Bei den längsten t_e laufen diese auf ein Plateau, dessen Wert um ca. einen Faktor 20 unterhalb von τ_p für $t_e \rightarrow 0$ liegt, was mit Gl. (4) bei Annahme eines einzelnen Sprungwinkels auf $\chi \approx 10^\circ$ führt. Wie von Böhmer et al. gezeigt, müsste bei 10° -Sprüngen bei etwa $t_e = 20 \mu\text{s}$ das STE-Experiment sensitiv auf die Winkelsprungkorrelationsfunktion sein, also die τ_p -Werte auf ein Plateau laufen [20]. Die Ergebnissen für Glycerin(D5) in MCM-41 zeigen eine gute Übereinstimmung mit Ergebnissen⁴² aus RW-Simulationen mit Modell einer bimodalen Sprungwinkelverteilung mit 98 %-igen Anteil an 2° - und 2 %-igen Anteil an 30° -Sprüngen. Dieses Modell ermöglicht wiederum die Beschreibung experimenteller Daten für *Bulk*-Glycerin bei $T = 203,6$ K [20]. Sowohl im Fall dieser Studie an Glycerin in MCM-41-Poren, als auch im dem der Studie von Böhmer et al. an *Bulk*-Glycerin, müssen solch kurze Zeitkonstanten, die sich für die längsten t_e ergeben, aufgrund der Grenze des experimentellen Zeitfensters etwas kritisch betrachtet werden. Dennoch verdeutlicht der Vergleich eindeutig, dass der Bewegungsmechanismus von dem hier verwendete *Confinement* im Wesentlichen unbeeinflusst ist.

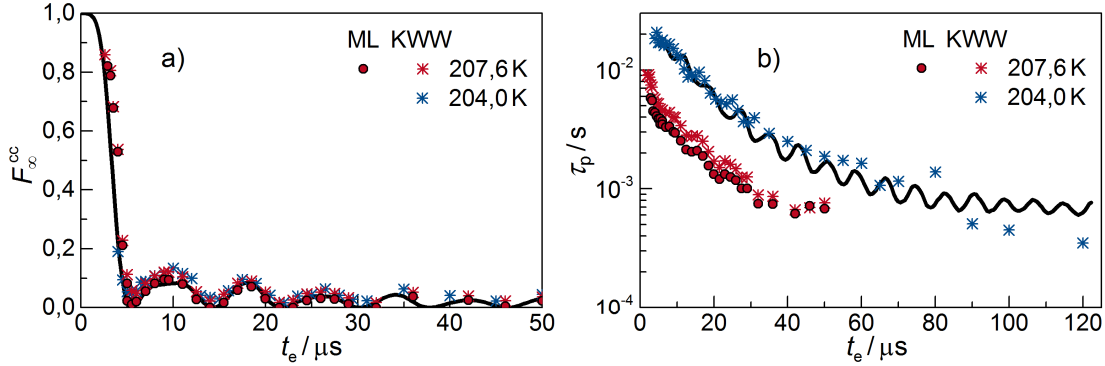


Abb. 59: ^2H -STE-Ergebnisse für Glycerin(D5) in MCM-41 mit $d = 2,1$ nm. Für $T = 204,0$ K und $204,0$ K sind Resultate aus Anpassungen an F_2^{cc} mit KWW- (Sterne) und für $T = 207,6$ K zusätzlich solche mit ML-Funktionen (Kreise) präsentiert. In a) sind Ergebnisse für F_∞^{cc} über t_e zusammen mit theoretischen Werten für IR, Gl. (90) (Linie) aufgetragen. In b) sind experimentelle $\tau_p(t_e)$ mit Ergebnissen aus RW-Simulationen für eine bimodale Sprungwinkelverteilung, zusammengesetzt aus einem 98 %-igen Anteil an 2° - und einem 2 %-igen an 30° -Sprüngen, verglichen [20].

⁴² Die Werte für $\langle \tau_2 \rangle$ und β_K werden mit Gl. (19) in τ_p umgerechnet [20]. Zusätzlich wird die Verschiebung von t_e um $2,25 \mu\text{s}$ rückgängig gemacht, da bei geeigneter Definition der Pulszeitpunkte keine solche notwendig ist.

Bei tiefen Temperaturen $T \leq 220\text{ K}$ werden nun mittels ^2H -STE langsame Reorientierungen der C-D-Bindungen von Glycerin(D5) in MCM-41 mit $d = 2,1\text{ nm}$ und $2,8\text{ nm}$ bis in die Nähe des Glasübergangs untersucht. Für Untersuchungen der Reorientierungskorrelationsfunktion in Abhängigkeit der Temperatur finden *Spin-Alignment*-Messungen statt. In Abb. 60 a) sind Korrelationsfunktionen $F_2^{ss}(t_m)$ für $d = 2,1\text{ nm}$ bei $t_e = 2\text{ }\mu\text{s}$ und in b) solche für $d = 2,8\text{ nm}$ und $t_e = 2,5\text{ }\mu\text{s}$ gezeigt. Ebenfalls ist F_2^{ss} für Glycerin(D5) im *Bulk*⁴³ jeweils bei einer vergleichbaren Temperatur für $t_e = 4\text{ }\mu\text{s}$ aufgetragen. Während sich für $d = 2,1\text{ nm}$ im Vergleich zu *Bulk*-Glycerin keine signifikanten Unterschiede in $F_2^{ss}(t_m)$ zeigen, erkennt man für $d = 2,8\text{ nm}$ einen deutlich bimodalen Abfall. Dieser erweckt den Eindruck, dass im Fall von $d = 2,8\text{ nm}$ eine erhöhte Restkorrelation F_∞^{ss} vorliegt. Jedoch ist durchaus denkbar, dass im Fall dieser Probe eine Superposition von zwei dynamisch unterscheidbaren Anteilen vorliegen könnte. Angesichts dieser Vermutung werden für die beiden Temperaturen $T = 210\text{ K}$ und 216 K , für welche angenommen wird, dass Relaxation einen relativ geringen Einfluss auf den Kurvenabfall hat, ebenfalls Anpassungen mit zwei überlagerten KWW-Funktionen verwendet. Für eine solche Anpassung wurde der jeweilige Relaxationsterm sowie die Parameter F_∞^{ss} vernachlässigt. Wie man erkennt, ermöglichen beide Modelle eine angemessene Beschreibung der Messdaten. Bei der Anpassung mit nur einer KWW-Funktion wird $T_{1Q(K)}$ jeweils als freier Parameter behandelt und $\beta_{1Q} = 1$ angenommen. Die resultierenden Zeitkonstanten des schnellen Abfalls sind in guter Näherung gleich für die ein- und die zweistufige Auswertung. Durch anschließende Verwendung von Gl. (19) erhält man aus den entsprechenden Parametern die Werte für τ_p , welche in Kap. 7.5.4 gezeigt sind.

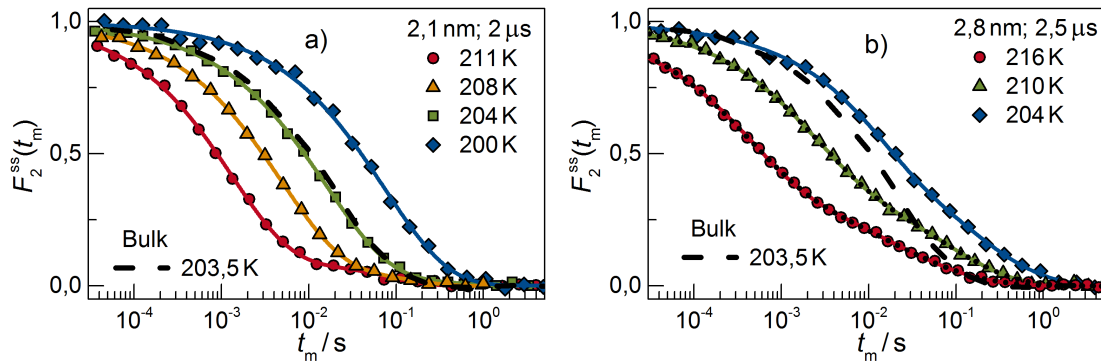


Abb. 60: F_2^{ss} aus ^2H -STE-Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen jeweils mit der *Spin-Alignment-Sequenz* für Glycerin(D5) in MCM-41 (Symbole) mit zwei verschiedenen Porendurchmessern d jeweils verglichen mit einer solchen für Glycerin im *Bulk* (gestrichelte Linien) bei $T = 203,5\text{ K}$. In a) sind Ergebnisse für $d = 2,1\text{ nm}$ für eine Evolutionszeit von $t_e = 2,0\text{ }\mu\text{s}$ und in b) solche für $d = 2,8\text{ nm}$ für $t_e = 2,5\text{ }\mu\text{s}$ gezeigt. Die durchgezogenen Linien stellen die jeweilige Anpassung einer KWW-Funktion, Gl. (94) dar. Die gepunkteten Linien in b) zeigen Anpassungen mit einer Superposition aus zwei KWW-Funktionen.

⁴³ Die verglichenen STE-Daten für *Bulk*-Glycerin wurden von Matthias Sattig aufgenommen.

7.5.3 DS an Glycerin(D5) in MCM-41

Mittels DS wird in einem Bereich über etwa 8 Größenordnungen die Reorientierungsdynamik für Glycerin(D5) in MCM-41 mit $d = 2,1$ nm und $2,8$ nm bis knapp oberhalb des Glasübergangs analysiert. Die in Abb. 61 dargestellten Spektren für $T = 190$ K bis 250 K durchlaufen jeweils das experimentelle Frequenzfenster von 10^{-2} Hz bis 10^6 Hz. Während diese im Fall von $d = 2,1$ nm aus einer HN-Funktion, einer CC-Funktion bei niedrigeren Frequenzen sowie der DC-Leitfähigkeit zusammengesetzt sind, erkennt man für $d = 2,8$ nm einen zusätzlichen Beitrag, welcher mit deutlich geringerer dielektrischer Stärke der Niederfrequenzseite des HN-Peaks überlagert ist. Dieser Anteil wird bei der Anpassung mit einer weiteren CC-Funktion berücksichtigt und ist durch die in Abb. 61 b) eingezeichnete Fläche verdeutlicht. Für beide d ist der Hauptbeitrag durch nahezu identische HN-Funktionen charakterisiert. Zum Vergleich ist in den Teilbildern a) und b) ein skaliertes Spektrum für *Bulk*-Glycerin bei $T = 210$ K gezeigt. Man erkennt, dass das Maximum jeweils bei etwas niedrigerer Frequenz liegt als im Fall der Silikaporen. Für beide d bleibt gemäß dem *Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip* die Breite des HN-Peaks in guter Näherung über den gesamten Temperaturbereich konstant. Darüber hinaus weist die Leitfähigkeit die gleiche Temperaturabhängigkeit auf. Die dielektrischen Spektren lassen sich so jeweils zu einer Masterkurve⁴⁴ überlagern, was in Abb. 61 c) und d) verdeutlicht ist. Geringe Abweichungen zeigen sich jedoch für den überlagerten CC-Anteil in der Masterkurve für $d = 2,8$ nm.

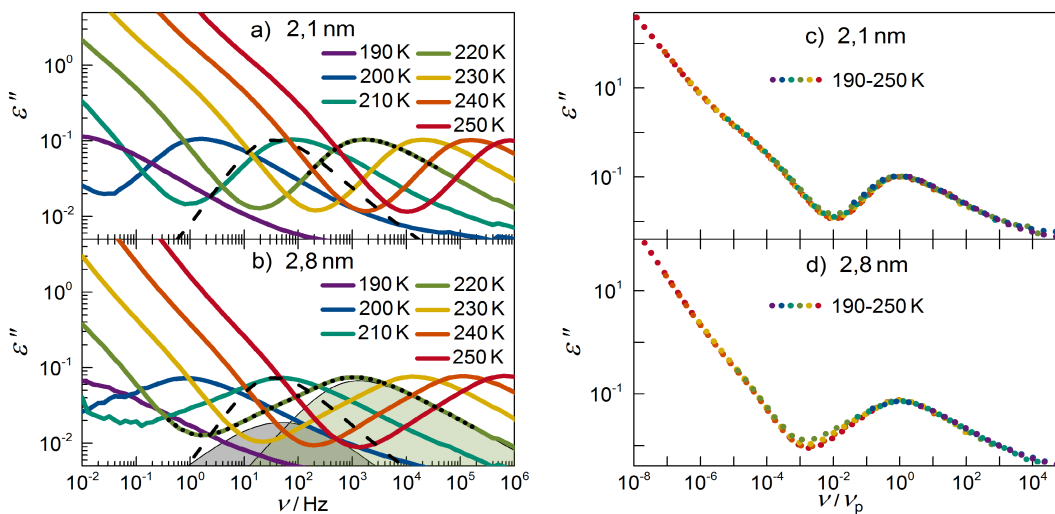


Abb. 61: Dielektrische Spektren für Glycerin(D5) in MCM-41 im Temperaturbereich 190-250 K. Aufgetragen ist ϵ'' (durchgezogene Linien) für $d = 2,1$ nm [a)] und $2,8$ nm [b)]. Für $T = 220$ K sind Anpassungen mit Gl. (32) (gepunktete Linien) gezeigt. Für $d = 2,8$ nm verdeutlichen die farbigen Flächen zwei überlagerte Anteile. Die gestrichelten Linien in a) und b) zeigen ein skaliertes Spektrum für *Bulk*-Glycerin(D5) bei $T = 210$ K. Durch Überlagerung der auf die Peak-Frequenzen ν_p verschobenen Spektren resultierende Masterkurven sind für $d = 2,1$ nm [c)] und $2,8$ nm [d)] dargestellt.

⁴⁴ Im Fall einer mit Wasser verunreinigten Probe, auf die in Kap. 7.5.4 eingegangen wird, erweist es sich als unmöglich eine solche Masterkurve zu bilden (nicht gezeigt).

Die HN-Peaks, welche sich für beide Porendurchmesser kaum unterscheiden, werden jeweils dem α -Prozess zugeschrieben. Der Befund, dass diese jeweils auch auf den Hochfrequenzflanken im Vergleich zu *Bulk*-Glycerin eine deutliche Verbreiterung zeigen, ist angesichts der Ergebnisse aus der SGR sehr verwunderlich, da sich die Zeitkonstanten T_1 bei tiefen Temperaturen jeweils sehr ähnlich verhalten wie im Fall von *Bulk*. Es wird außerdem angenommen, dass die deutlich niederfrequenten Beiträge, welche in den dielektrischen Spektren für Glycerin in *Confinement* beobachtet werden, wahrscheinlich *Maxwell-Wagner-Prozesse* darstellen. Etwas unklar ist der Ursprung des zusätzlichen Anteils im Fall der 2,8 nm-Poren. Der Befund von zwei überlagerten Anteilen der Suzeptibilität befürwortet jedoch die bei der STE-Studie angenommene Superposition zweier dynamisch unterscheidbaren Magnetisierungsanteilen.

7.5.4 Reorientierungskorrelationszeiten für Glycerin(D5) in MCM-41

Die mit Hilfe von ^2H -NMR- und DS-Experimenten bestimmten Peak-Korrelationszeiten τ_p für Glycerin(D5) in MCM-41 mit $d = 2,1 \text{ nm}$ und $2,8 \text{ nm}$ sind in Abb. 62 präsentiert. Für die Berechnung von τ_p aus der SGR wird im Fall von MCM-41 jeweils eine CC-Form für die spektrale Dichte angenommen. Dabei beschränken sich die errechneten Werte auf einen kleinen dynamischen Bereich für Temperaturen in der Nähe der T_1 -Minima, sodass der Einfluss der Form von $J(\omega)$ vernachlässigt werden kann. Man erkennt die gute Übereinstimmung aller Ergebnisse aus den unterschiedlichen Methoden. Ebenfalls sind zum Vergleich Daten für Glycerin(D5) im *Bulk* aus der Kombination von NMR- und DS-Experimenten [46] aufgetragen. Man erkennt, dass sich über den gesamten Temperaturbereich im Wesentlichen vom *Confinement* unabhängige Peak-Korrelationszeiten ergeben. Diese zeigen somit ein völlig äquivalentes Verhalten zu dem bei *Bulk*-Glycerin, welches über eine VFT-Gleichung beschrieben werden kann. Für $d = 2,8 \text{ nm}$ sind ebenfalls Resultate für den langsameren Anteil dargestellt, welcher sich aus der zweistufigen Anpassung an die STE-Experimente (*Spin-Alignment*) sowie aus den dielektrischen Spektren ergibt. Man erkennt, dass ebenfalls für langsamere Komponente die Ergebnisse aus beiden Methoden in Einklang sind.

Zum Vergleich sind in Abb. 62 Literaturwerte aus einer früheren DS-Studie von Elamin et al. an Glycerin(H8) in MCM-41-Poren mit $d = 2,1 \text{ nm}$ gezeigt [53]. Für diese ergab sich eine signifikant schnellere Dynamik gegenüber der im *Bulk*. Zuvor fanden im Rahmen der vorliegenden Arbeit DS- und NMR-Messungen an Proben aus einer früheren Präparationen mit dem selben MCM-41-Material, C14* mit $d = 2,8 \text{ nm}$ statt [46]. Auch diese Proben zeigten eine deutlich schnellere Dynamik, was anfangs auf einen *Confinement*-Effekt zurückgeführt wurde [46].

In Abb. 62 sind Resultate für die Proben aus früherer Präparation gezeigt. Der Vergleich mit den Ergebnissen der neu präparierten Proben mit dem selben Silikamaterial legt nahe, dass die schnellere Dynamik lediglich durch Verunreinigungen mit Wasser verursacht ist, welches von den stark hygroskopischen Silikaporen während der Probenpräparation adsorbiert wurde. Es wird angenommen, dass ebenfalls in der Studie von Elamin et al. der Befund einer erhöhten Mobilität auf die Anwesenheit von Wasser

zurückzuführen ist. Die Auftragung von Literaturergebnissen aus einer DS-Studie an binären Mischungen aus Glycerin und Wasser verdeutlicht [168], dass sich die früheren Ergebnisse dieser Arbeit sowie die von Elamin et al. allein durch geeignete Wasserkonzentrationen auch im *Bulk* über den gesamten Temperaturbereich reproduzieren lassen. Anhand dieser Vergleiche wird die Wasserkonzentration der Proben aus früherer Präparation auf ca. 30 mol% und für die von Elamin et al. sogar auf 50 mol% geschätzt.

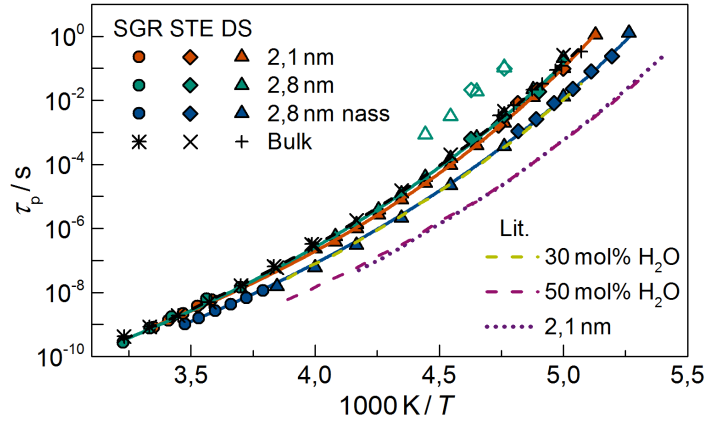


Abb. 62: Peak-Korrelationszeiten τ_p für Glycerin(D5) in MCM-41-Poren mit $d = 2,1$ nm (C10) und für $d = 2,8$ nm (C14*) aus kombinierten ^2H -NMR-Methoden SGR (Kreise) und STE (Diamanten) sowie aus DS (Dreiecke), aufgetragen über die reziproke Temperatur. Resultate für mit Wasser verunreinigte Proben aus früheren Präparationen mit dem selben MCM-41-Material, C14* sind ebenfalls gezeigt (2,8 nm nass) [46]. Zum Vergleich sind Daten für Glycerin(D5) im *Bulk* aus ^2H -SGR (Sterne), STE (Kreuze) und DS (Plusse) aufgetragen [46]. Durchgezogene Linien zeigen Anpassungen mit einer VFT-Gleichung, Gl. (27). Literaturergebnisse aus einer DS-Studie an Glycerin(H8) in MCM-41-Poren mit $d = 2,1$ nm sind mit der gepunkteten Linie gezeigt [53]. Ebenfalls sind DS-Ergebnisse an binären Mischungen aus Glycerin und Wasser im *Bulk* für Wasserkonzentrationen von 30 mol% und 50 mol% (gestrichelte Linien) aufgetragen [168].

In diesen Studien kann kein deutlicher Einfluss der Silikaporen auf τ_p beobachtet werden. Für die kleinsten Poren mit $d = 2,1$ nm zeigen die Untersuchung der SGR und der Korrelationsfunktionen nicht einmal eindeutige *Confinement*-Effekte auf die Breite von $G(\log \tau_2)$. Für $d = 2,8$ nm gibt es außerdem Anzeichen einer bimodalen SGR, welche dafür spricht, dass Glycerinmoleküle in verschiedenen lokalen Umgebungen mit unterschiedlicher Dynamik existieren. Dies wird sowohl anhand des bimodalen Kurvenabfalls bei den STE-Experimenten, als auch von der Beobachtungen zweier superponierter Anteile in den dielektrischen Spektren bestätigt. Aufgrund all dieser Befunde muss kritisch hinterfragt werden, ob Glycerin überhaupt im Inneren der Silikaporen vorliegt, oder ob sich dieses an den Oberflächen der Silikapartikel befindet. Es ist nicht auszuschließen, dass lediglich im Fall von $d = 2,8$ nm mit der langsameren Komponente ein geringer Anteil innerhalb der Silikaporen beobachtet wird, während der Beitrag mit schnellerer Dynamik durch externes Glycerin verursacht wird. Die DS-Spektren zeigen zwar auch für den schnelleren Anteil Unterschiede in der Form der Suszeptibilität

im Vergleich zu Glycerin im *Bulk*, jedoch könnten diese ebenfalls durch WW mit der Partikeloberfläche verursacht sein. In Anbetracht dieser Unklarheiten, scheint es nicht sinnvoll diese Befunde in Bezug auf *Confinement*-Effekte weiter zu diskutieren.

7.6 Reorientierungsdynamik von Glycerin-Wasser-Mischungen in MCM-41

7.6.1 ^2H -SGR für Glycerin-Wasser-Mischungen in MCM-41

Für binäre Mischungen aus H_2O und Glycerin(D5) mit unterschiedlichen Verhältnis in MCM-41-Poren wird die ^2H -SGR mit Hilfe der *Inversion-Recovery-Sequenz* untersucht. Sensitiv auf Reorientierungen der C-D-Bindungen sind ^2H -NMR-Experimente selektiv auf die Glycerindynamik. Die SGR wird für vier verschiedene Wasserkonzentrationen 43,5 mol%, 64,2 mol%, 84,3 mol% und 94,1 mol% analysiert. Diese entsprechen den Massenkonzentrationen 12,5 wt%, 25 wt%, 50 wt% und 75 wt%. Für die Untersuchungen werden zwei unterschiedliche MCM-41-Materialien mit Porendurchmesser $d = 2,8 \text{ nm}$ (C14*) und $3,4 \text{ nm}$ (Sigma-Aldrich®) verwendet. Zum Vergleich wird die SGR ebenfalls für entsprechende Mischungen im *Bulk* untersucht, außer für 94,1 mol%. In Abb. 63 sind Beispiele für den normierten Magnetisierungsaufbau $M(t_r)/M_0$ jeweils bei $T = 240 \text{ K}$ aus dem Inversion-Recovery-Experiment dargestellt. Für alle untersuchten Systeme ist die SGR bei hinreichend hohen Temperaturen exponentiell.

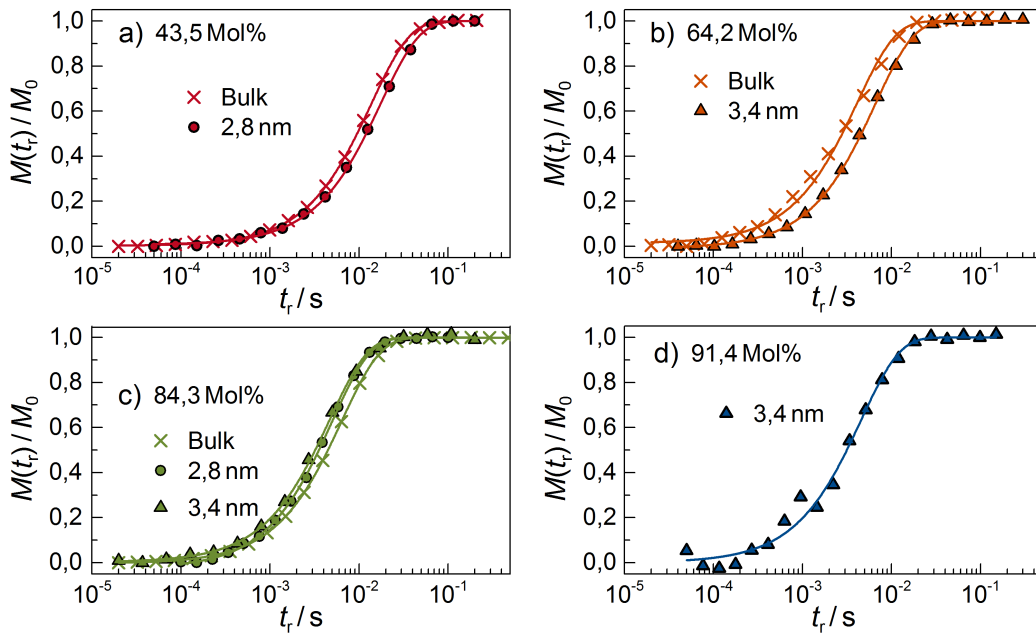


Abb. 63: Aufbau der normierten ^2H -Magnetisierung $M(t_r)/M_0$ bei dem *Inversion-Recovery*-Experiment an H_2O -Glycerin(D5)-Mischungen mit unterschiedlichen Wasserkonzentrationen in MCM-41 mit $d = 2,8 \text{ nm}$ (Kreise) und $3,4 \text{ nm}$ (Dreiecke) sowie im *Bulk* (Kreuze) jeweils bei $T = 240 \text{ K}$. In Teilbild a) sind Aufbaukurven für 43,5 mol%, in b) solche für 64,2 mol%, in c) für 84,3 mol% und in d) für 94,1 mol% gezeigt.

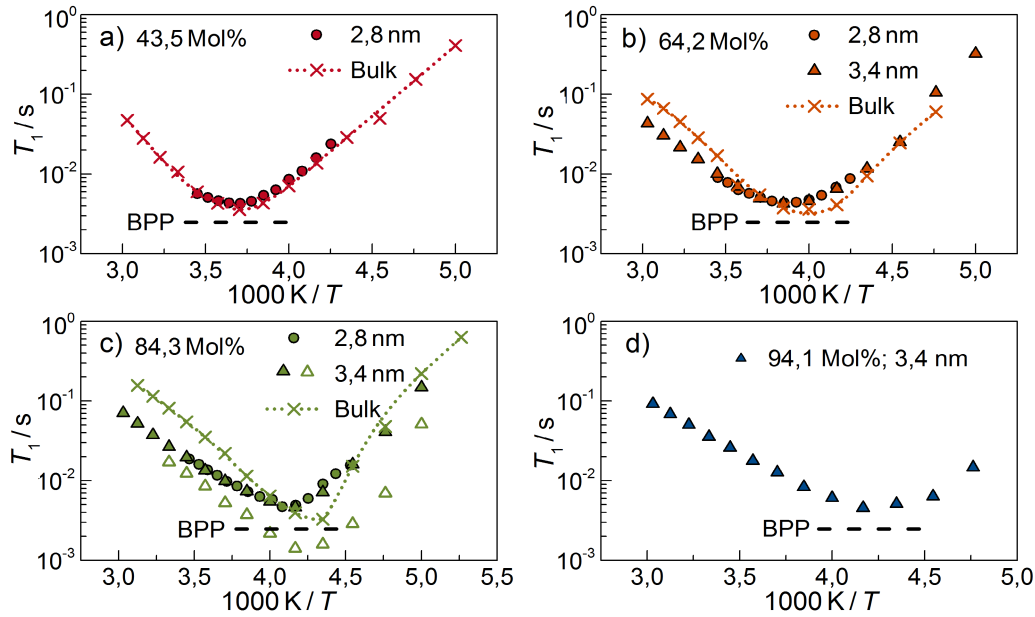


Abb. 64: SGR-Zeitkonstanten T_1 über die reziproke Temperatur für H_2O -Glycerin(D5)-Mischungen in MCM-41-Poren und im *Bulk*. In a) sind Ergebnisse für eine Wasserkonzentration von 43,5 mol%, in b) für 64,2 mol%, in c) für 84,3 mol% und in d) für 94,1 mol% präsentiert. Kreise stellen jeweils Resultate für $d = 2,8$ nm, Dreiecke solche für 3,4 nm und Kreuze für Mischungen im *Bulk* dar. Zur optischen Führung sind die *Bulk*-Daten durch gepunktete Linien verbunden. Den T_1 -Wert am Minimum für den Fall von einer *Lorentz*-förmigen Spektraldichte J_{BPP} bei $\nu_0 = 46$ MHz verdeutlichen die gestrichelten Linien. In Teilbild c) sind für $d = 3,4$ nm zusätzlich zu den Ergebnissen für $\nu_0 = 46$ MHz (ausgefüllte Dreiecke) solche für $\nu_0 = 14$ MHz (offene Dreiecke) gezeigt.

In Abb. 64 sind Zeitkonstanten T_1 aus Anpassungen mit Gl. (71) an die exponentiellen Aufbaukurven über die reziproke Temperatur aufgetragen. Für alle Mischungen in Silikaporen werden charakteristische T_1 -Minima in Temperaturbereichen, für welche angenommen werden kann, dass kein partielles Gefrieren von Wasser stattfindet, beobachtet. Die SGR der 84,3 mol%-igen Mischung in 3,4 nm-Poren wird sowohl für $\nu_0 = 46$ MHz als auch für 14 MHz untersucht. Anhand der T_1 -Minima ergeben sich jeweils mit $\gamma = 0,62$ identische Breitenparameter, was bestätigt, dass keine Änderung der Spektraldichte durch Kristallisation eingetreten ist. Für 84,3 mol% im *Bulk* hingegen liegt das Minimum gerade im Bereich, in dem Kristallisation stattfindet. Nachdem der minimale T_1 -Wert bei $T = 230$ K erreicht ist, zeigt sich eine sprunghafte Änderung der Temperaturabhängigkeit von einem flachen Verlauf zu einem sehr steilen Anstieg. Aus diesem Grund werden keine Messungen an Mischung im *Bulk* mit höherer Wasserkonzentration durchgeführt. In Abb. 64 erkennt man, dass sich die Minima mit zunehmender Wasserkonzentration systematisch zu tieferen Temperaturen verschieben, was die schnellere Reorientierungsdynamik der C-D-Bindungen aufgrund der umgebenen Wassermoleküle verdeutlicht. Unabhängig vom Porendurchmesser ergeben sich im Fall beider MCM-41-Materialien gleiche T_1 -Werte. Die SGR unterscheidet sich jedoch zum Teil deutlich von der entsprechender *Bulk*-Mischungen. Diese Unterschiede

nehmen dabei für höhere Wasserkonzentrationen zu. Insbesondere beobachtet man anhand der T_1 -Werte an den Minima eine stärkere Zunahme der Heterogenität durch das *Confinement* im Fall höherer Wasserkonzentrationen. Außerdem führt das *Confinement* zu einer Verschiebung der T_1 -Minima zu etwas höheren Temperaturen, also im untersuchten Temperaturbereich zu einer geringen Verlangsamung, welche ebenfalls mit höherer Wasserkonzentration zunimmt. Dabei unterscheiden sich für 43,5 mol% die Temperaturen der Minima um weniger als 2 K, für 64,2 mol% um etwa 6 K, während für 84,3 mol% eine Differenz von mindestens 12 K vorliegt. Letztere lässt sich jedoch aufgrund der eintretenden Kristallisation nicht exakt festlegen. Die aus der SGR mit Gl. (68) bestimmten Peak-Korrelationszeiten τ_p werden in Kap. 7.6.4 präsentiert.

7.6.2 ^2H -STE-Experimente an Glycerin-Wasser-Mischungen in MCM-41

Bei tiefen Temperaturen in der Nähe des Glasübergangs wird die Reorientierung der C-D-Bindungen mit Hilfe von ^2H -STE-Experimenten an Glycerin(D5)-Wasser-Mischungen studiert. Für unterschiedliche Temperaturen werden Messungen an zwei Mischungen mit unterschiedlichen Wasserkonzentrationen von 64,2 mol% und 84,3 mol% in MCM-41-Poren mit $d = 3,4\text{ nm}$ sowie für eine 84,3 mol%-ige Mischung im *Bulk* durchgeführt. Mit Verwendung der *Spin-Alignment-Sequenz* werden Peak-Korrelationszeiten τ_p für sehr kurze Evolutionszeiten von $t_e = 2,4\text{ }\mu\text{s}$ bis $3\text{ }\mu\text{s}$ bestimmt, wobei für jede Temperatur jeweils mehrere Messkurven für unterschiedliche t_e aufgenommen werden, welche mit einem gemeinsamen $T_{1Q(K)}$ -Wert und der Annahme $\beta_{1Q} = 1$ durch globale Anpassungen mit Gl. (94) ausgewertet werden. In Abb. 65 sind Korrelationsfunktionen $F_2^{ss}(t_m)$ mit entsprechenden Anpassungen für die untersuchten Systeme bei unterschiedlichen Temperaturen bei jeweils einer Evolutionszeit gezeigt. Man erkennt, dass sich alle $F_2^{ss}(t_m)$ mit KWW-Funktionen beschreiben lassen. Im Fall der Silikaporen zeigen sich mit $\beta_K \approx 0,4$ gestrecktere Korrelationsfunktionen als in dem von *Bulk* mit $\beta_K \approx 0,6$, was in Einklang mit dem Befund einer heterogeneren Dynamik anhand der T_1 -Minima ist. τ_p -Werte aus Gl. (19) sind in Kap. 7.6.4 gezeigt.

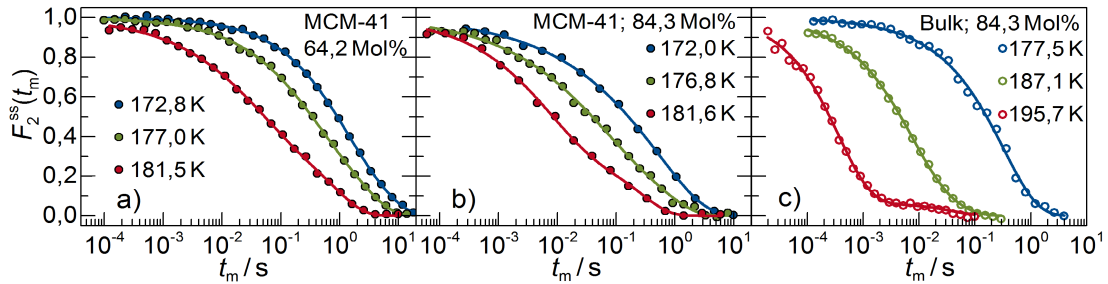


Abb. 65: Normierte Korrelationsfunktionen F_2^{ss} der Reorientierung der C-D-Bindungen aus ^2H -STE mit der *Spin-Alignment-Sequenz* für H_2O -Glycerin(D5)-Mischungen. In Teilbild a) sind Echoabfälle für Mischungen in MCM-41 mit $d = 3,4\text{ nm}$ (ausgefüllte Symbole) mit einer Wasserkonzentration von 64,2 mol% bei $t_e = 3,0\text{ }\mu\text{s}$ und in b) mit einer Konzentration von 84,3 mol% für $t_e = 2,8\text{ }\mu\text{s}$ bzw. $t_e = 2,4\text{ }\mu\text{s}$ bei $T = 176,8\text{ K}$ präsentiert. In c) ist F_2^{ss} für eine 84,3 mol%-ige Mischung im *Bulk* (offene Symbole) aufgetragen. Linien stellen Anpassungen einer KWW-Funktion, Gl. (94) dar.

Um Informationen über den Reorientierungsmechanismus der C-D-Bindungen von Wasser-Glycerin(D5)-Mischungen in Silikaporen zu gewinnen, werden STE-Experimente mit der *Zeeman-Sequenz* bei $T = 176,9\text{ K}$ mit Variation von t_e durchgeführt. Diese Studie findet an einer Mischung in 3,4 nm-Poren mit einer Wasserkonzentration von 84,3 mol% bei $T = 175\text{ K}$ statt. In Abb. 66 a) sind Beispiele für normierte Korrelationsfunktionen $F_2^{\text{cc}}(t_m)$ für unterschiedliche t_e präsentiert. Man erkennt deutlich, dass mit längeren t_e der Echoabfall bei kürzeren t_m erfolgt. Die Echoabfälle lassen sich jeweils sowohl mit Anpassungen der KWW- als auch mit solchen der ML-Funktion, vgl. Kap. 2 und der Verwendung der aus begleitenden *Saturation-Recovery*-Messungen bestimmten Parameter der SGR beschreiben. Daraus ergeben sich die Zeitkonstanten τ_K bzw. τ_p , Streckungsparameter β_K bzw. γ und F_∞ in Abhängigkeit von t_e .

In Abb. 66 b) sind Streckungsparameter β_K aus Anpassungen mit der KWW- sowie mit der ML-Funktion über t_e aufgetragen. Man erkennt, dass diese mit einer deutlichen Modulation, welche zu längeren t_e abklingt, um einen konstanten Wert von $\beta_K \approx 0,24$ bzw. $\gamma \approx 0,4$ schwanken. Aus der KWW-Funktion ergeben sich also signifikant niedrigere Werte des Streckungsparameters. Demgegenüber zeigen die Ergebnisse für reines Glycerin in Silikaporen einen stetigen Abfall von $\beta_K \approx 0,6$ bei kürzesten auf 0,3 bei längsten Evolutionszeiten von $t_e = 120\text{ }\mu\text{s}$ und $\beta_K \approx 0,4$ bei $t_e = 60\text{ }\mu\text{s}$, vgl. Kap. 7.5.2, was dem Verhalten von *Bulk*-Glycerin ähnlich ist [20]. Die STE-Experimente zeigen also ebenfalls, dass die Heterogenität der Reorientierung der C-D-Bindungen bei Glycerin in Silikaporen bei Anwesenheit von Wasser deutlich zunimmt.

In Abb. 66 c) sind die Ergebnisse für $F_\infty^{\text{cc}}(t_e)$ präsentiert und mit solchen für IR, vgl. Gl. (90), verglichen. Die aus der Anpassung mit der KWW-Funktion resultierenden Werte erwecken den Anschein, dass für die Reorientierung eine gewisse Anisotropie vorliegt. Dabei liegen diese im untersuchten Bereich bis $t_e = 60,7\text{ }\mu\text{s}$ immer signifikant oberhalb von denen für IR. Hingegen zeigen die Ergebnisse aus der ML-Funktion keine Anzeichen für eine erhöhte Restkorrelation. Im Rahmen der statistischen Genauigkeit folgen diese der erwarteten t_e -Abhängigkeit für IR. Die erhöhten Werte für $F_\infty^{\text{cc}}(t_e)$ verdeutlichen, dass Ergebnisse solcher Analysen der Restkorrelation mit Verwendung der KWW-Funktion an Systemen mit breiten symmetrischen Verteilungen, welche häufig für Flüssigkeiten im *Confinement* vorliegen, mit gewisser Vorsicht zu betrachten sind.

Peak-Korrelationszeiten τ_p in Abhängigkeit von t_e aus den Anpassungen mit der ML- sowie aus denen mit der KWW-Funktion sind in Abb. 66 d) aufgetragen. Man erkennt, dass sich aus den unterschiedlichen Anpassungen jeweils näherungsweise identische τ_p -Werte ergeben. Bei etwa $t_e = 10\text{ }\mu\text{s}$ zeigen diese eine sprunghafte Änderung um etwa einen Faktor 3 zu kürzeren Zeitkonstanten. Anschließend verkürzen sich diese stetig für längere Evolutionszeiten. Bei der längsten Evolutionszeit $t_e = 60,7\text{ }\mu\text{s}$ ist noch kein Plateau erreicht, welches durch die elementare Sprungzeit τ_j der Winkelsprungkorrelationsfunktion, vgl. Kap. 5.3.5, bestimmt wäre. Auch für die Ergebnisse der binären Mischung in Silika-*Confinement* werden Literaturergebnisse aus RW-Simulationen mit bimodaler Sprungwinkelverteilung aus 2°-Sprüngen mit 2%-igen Anteil an 30°-Sprüngen von Böhmer et al. für einen Vergleich herangezogen, welche

die t_e -Abhängigkeit der Zeitkonstanten für reines *Bulk*-Glycerin im Wesentlichen beschreiben [20]. Auch im Fall der untersuchten Mischung in MCM-41-Poren folgen die Ergebnisse ab $t_e \approx 11 \mu\text{s}$ denen der Simulation. Außer für höchste Werte zeigen diese somit eine analoge t_e -Abhängigkeit wie im Fall von reinem Glycerin in Silikaporen sowie im *Bulk*. Es ist also gezeigt, dass die Sprungwinkelverteilung der C-D-Bindungen bei Anwesenheit umgebenden Wassermoleküle auch innerhalb der Silikaporen der bei reinem Glycerin im *Bulk* ähnelt.

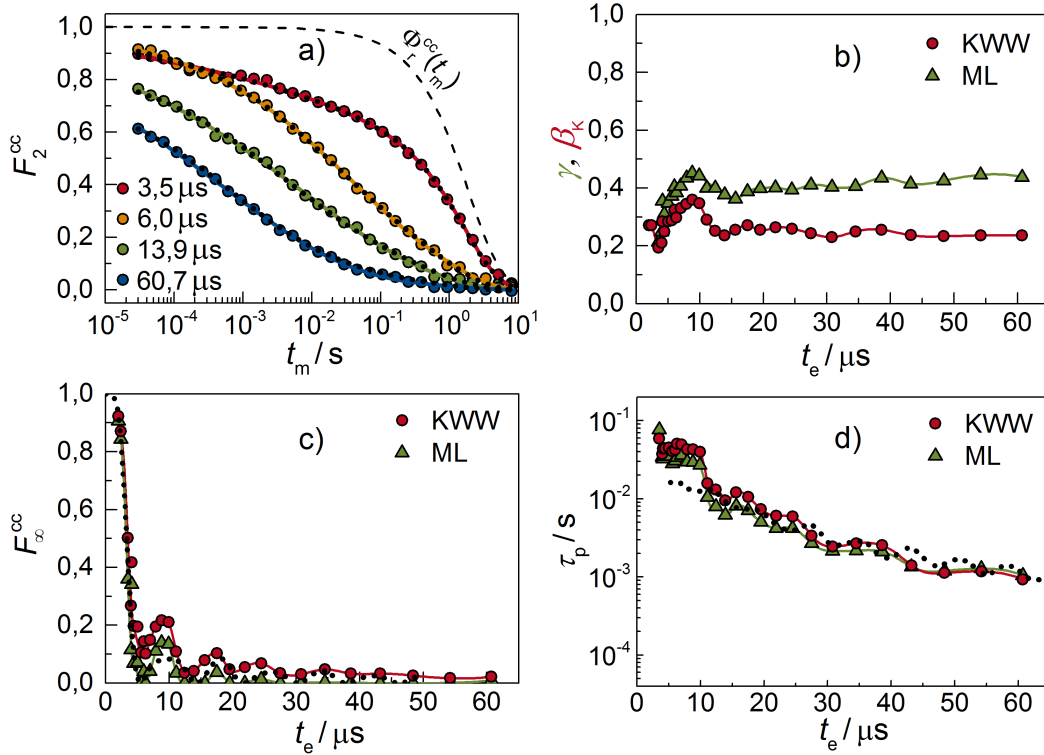


Abb. 66: ^2H -STE-Ergebnisse (Symbole) für eine H_2O -Glycerin(D5)-Mischung mit Wasserkonzentration von 84,3 mol% in MCM-41-Poren mit $d = 3,4 \text{ nm}$ mit Verwendung der Zeeman-Sequenz in Abhängigkeit von t_e bei $T = 176,9 \text{ K}$. In Teilbild a) sind normierte Korrelationsfunktionen F_2^{cc} der Reorientierung der C-D-Bindungen zusammen mit Anpassungen von KWW-Funktionen (farbige Linien) sowie der mit der ML-Funktion (gepunktete Linien) dargestellt. Die gestrichelte Linie zeigt den Echoabfall alleine durch Relaxation. In den Teilbildern b) bis d) sind jeweils Resultate aus den Anpassungen mit der KWW-Funktionen (Kreise) und aus solchen mit der ML-Funktion (Dreiecke) gezeigt. Dabei dienen die durchgezogenen Linien der optischen Führung. In b) sind Streckungsparameter β_K sowie γ in Abhängigkeit von t_e aufgetragen. Teilbild c) vergleicht Ergebnisse der Restkorrelation F_∞^{cc} mit theoretischen Werten für IR (gepunktete Linie), Gl. (90). In d) sind experimentelle Zeitkonstanten τ_p zusammen mit solchen aus RW-Simulationen (gepunktete Linie) für eine bimodale Sprungwinkelverteilung, welche sich aus einem 98 %-igen Anteil aus 2° -Sprüngen und einem 2 %-igen aus 30° -Sprüngen zusammensetzt, aufgetragen [20].

7.6.3 DS an Glycerin-Wasser-Mischungen in MCM-41

Zusätzlich zu der ^2H -NMR-Studie, welche selektiv auf Deuteronen der C-D-Bindungen sensitiv auf die Dynamik der Glycerinmoleküle ist, werden nun DS-Untersuchungen im Frequenzbereich von 10^{-1} Hz bis 10^6 Hz durchgeführt. Diese ermöglichen es die Reorientierungen von Wasser und von Glycerin in einem breiten dynamischen Bereich zu analysieren. Mit den DS-Experimenten lassen sich dann detaillierte Informationen über die Form und Breite der Suszeptibilitäten gewinnen. Diese Studie findet an Mischungen mit drei unterschiedlichen Wasserkonzentrationen von 64,2 mol%, 84,3 mol% und 94,1 mol% in MCM-41-Poren mit $d = 2,8$ nm (C14*) statt. Um zu ermitteln, welchen Einfluss das *Confinement* auf die Dynamik hat, finden vergleichend Messungen an den jeweiligen Mischungen im *Bulk* statt. In Abb. 61 sind dielektrische Spektren für alle untersuchten Systeme präsentiert. Es ist jeweils der Imaginärteil der Permittivität $\epsilon''(\nu)$ für Temperaturbereiche von $T = 170$ K bis 220 K aufgetragen.

Im Fall der niedrigsten Wasserkonzentration von 64,2 mol% ergeben sich die Spektren im gezeigten Temperaturbereich aus der Überlagerung des α -Prozesses und einem Beitrag der DC-Leitfähigkeit, mit einem zusätzlichen *Maxwell-Wagner-Prozess* im Fall der Silikaporen. Beim qualitativen Vergleich der Spektren für die Mischung in MCM-41-Poren mit denen solcher im *Bulk* lässt sich kein signifikanter Einfluss durch *Confinement* auf die Frequenzen der jeweiligen Maxima erkennen. Es zeigt sich jedoch für den α -Prozess eine deutliche Verbreiterung der Suszeptibilität auf den Niederfrequenzflanken. Für eine quantitative Analyse der Strukturrelaxation erfolgt jeweils eine Anpassung einer HN-Funktion in einem geeigneten Frequenzbereich. Für den α -Prozess innerhalb der Silikaporen ergeben sich für die beiden Parametern der HN-Funktion $\alpha \approx 0,9$ und $\gamma \approx 0,5$, was nahezu einer symmetrischen CC-Funktion entspricht. Hingegen zeigt sich für die Mischung im *Bulk* mit $\alpha \approx 0,55$ und $\gamma \approx 0,9$ eine eher asymmetrische, CD-ähnliche Form der Suszeptibilität.

In den Spektren für die Mischung mit 84,3 mol% im *Confinement* sowie im *Bulk* erkennt man jeweils Beiträge von zwei unterscheidbaren Prozessen. Im Fall von *Bulk* durchqueren sich beide Prozesse aufgrund der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten. Für die Mischung innerhalb der Silikaporen laufen beide Prozesse bei tiefen Temperaturen auseinander. $\epsilon''(\nu)$ wird mit einer Superposition von zwei HN-Funktionen angepasst. Dabei erhält man aus diesen Anpassungen jeweils $\alpha = 1$. Sowohl für Mischungen im *Confinement* als auch für solche im *Bulk* lassen sich also beide Prozesse mit der symmetrischen CC-Funktionen beschreiben. Im Fall der Silikaporen ergeben sich ähnlichen γ -Werte für beide Prozesse, welche jeweils im Bereich zwischen 0,4 und 0,5 liegen. Für *Bulk* erhält man für den Prozess mit der steileren Temperaturabhängigkeit $\gamma \approx 0,7$, wobei die Werte jedoch stark streuen. Für den anderen Prozess liegen die Ergebnisse im Bereich zwischen 0,75 und 0,9, was einer sehr schmalen Verteilung von Korrelationszeiten entspricht.

Für 94,1 mol% in Silikaporen ergeben sich vergleichbare Peak-Korrelationszeiten und Breitenparameter mit $\gamma = 0,65$ wie für den bei 84,3 mol% im *Confinement* beobachte-

ten Prozess mit der weniger steilen Temperaturabhängigkeit. Für 94,1 mol% in MCM-41 lässt sich ebenfalls ein weiterer Prozess mit deutlich längeren τ_p -Werten beobachten als für alle anderen untersuchten Konzentrationen. Dieser wird als *Maxwell-Wagner-Prozess* interpretiert, da der Vergleich sowohl mit Literaturdaten für einen solchen für reines Wasser in MCM-41 als auch mit entsprechenden Ergebnissen aus dieser Arbeit (nicht gezeigt) eine sehr gute Übereinstimmung zeigt [124]. Im Folgenden wird auf diesen langsameren Prozess im Fall der hohen Wasserkonzentration nicht weiter eingegangen. Für die Mischung im *Bulk* zeigen sich die gleichen beiden Prozesse wie auch für 84,3 mol%. Wie sich anhand der Teilbilder d) und f) erkennen lässt, ist die dielektrische Stärke des Prozesses mit der steileren Temperaturabhängigkeit deutlich geringer als im Fall der niedrigeren Wasserkonzentration. Für diesen Prozess ergibt sich aus den Anpassungen $\gamma \approx 0,5$ und für den mit der schwächeren Temperaturabhängigkeit ergibt sich $\gamma \approx 0,9$, was erneut für eine geringe dynamische Heterogenität spricht.

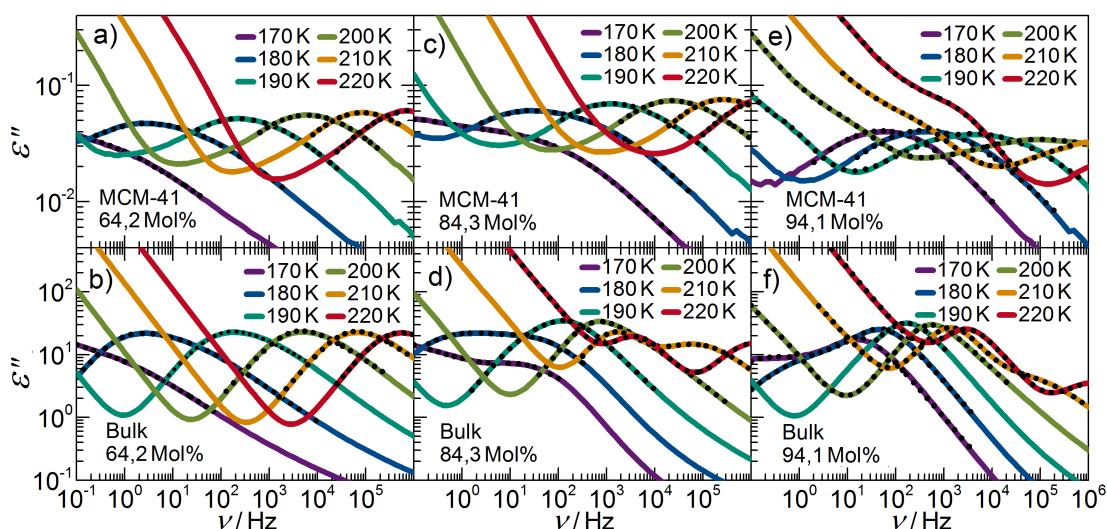


Abb. 67: Dielektrische Spektren für H_2O -Glycerin(D5)-Mischungen in MCM-41-Poren mit $d = 2,8 \text{ nm}$, [a), c), e)] sowie solche für Mischungen im *Bulk* [b), d), f)]. Aufgetragen ist jeweils ϵ'' (durchgezogene Linien) für $T = 170 \text{ K}$ bis 220 K mit entsprechenden Anpassungen mit Gl. (32) (gepunktete Linien) für folgende Wasserkonzentrationen: 64,2 mol% [a) und b)], 84,3 mol% [c) und d)] und 94,1 mol% [e) und f)].

Die sich aus den jeweiligen Anpassungen an $\epsilon''(\nu)$ ergebenden Peak-Korrelationszeiten sind in Kap. 7.6.4 für alle untersuchten Systeme präsentiert.

7.6.4 Korrelationszeiten für Wasser-Glycerin-Mischungen in MCM-41

In Abb. 68 sind die Ergebnisse aus den kombinierten Methoden ^2H -SGR, ^2H -STE und DS präsentiert. Zur Bestimmung von τ_p aus der Analyse der SGR, werden jeweils für Mischungen in Silikaporen CC- und für solche im *Bulk* CD-Spektraldichten in Gl. (68) verwendet. Anhand der dielektrischen Spektren zeigt sich, dass im Fall der Silikaporen die CC-Funktion für alle Konzentrationen eine gute Beschreibung ermöglicht und im Fall von *Bulk* die Suszeptibilitäten bei niedrigen Wasserkonzentrationen näherungs-

weise über CD-Funktionen beschrieben werden können. Für Mischungen mit hoher Wasserkonzentration im *Bulk* werden zwar ebenfalls symmetrisch verbreiterte Suszeptibilitäten beobachtet, jedoch ist anzunehmen, dass sich die Form dieser im Bereich höherer Temperaturen wesentlich von der in der DS-Studie bei tiefen Temperaturen unterscheidet. Eine solche Änderung der untersuchten Systeme wird im folgenden noch ausführlich eingegangen. Die für die Auswertung getroffenen Annahmen sind dadurch begründet, dass sich für eine Vielzahl unterschiedlicher Flüssigkeiten gezeigt hat, dass die Spektraldichten dieser im *Bulk* mit CD- und im *Confinement* mit Hilfe von CC-Funktionen beschrieben werden können. Damit der Einfluss gewisser Abweichungen von den idealen CC- oder CD-Formen auf die sich so ergebenden τ_p -Werte vernachlässigt werden kann, werden nur solche aus den Zeitkonstanten T_1 für Temperaturbereiche in der Nähe der jeweiligen Minima berechnet.

In Abb. 68 a) sind Peak-Korrelationszeiten für die beiden niedrigeren Wasserkonzentrationen 43,5 mol% und 64,2 mol% gezeigt, für welche auch im *Bulk* keine Kristallisation erfolgt. Im Fall der niedrigsten Konzentration liegen lediglich τ_p -Ergebnisse für hohe Temperaturen aus der Analyse der SGR vor. In diesem Bereich lässt sich kein Einfluss durch *Confinement* auf die Peak-Korrelationszeiten feststellen. In Abb. 68 a) erkennt man die gute Übereinstimmung mit Literaturergebnissen für eine Wasser-Glycerin(H8)-Mischungen mit vergleichbarer Konzentration [168]. Für 64,2 mol% ergeben sich aus den Methoden der ^2H -NMR und der DS τ_p -Werte für einen breiten Temperaturbereich. Für *Bulk*-Mischungen sowie für beide unterschiedliche Porendurchmesser folgen die Ergebnisse aus allen verwendeten Methoden einer gemeinsamen Temperaturabhängigkeit, welche sich über den gesamten Bereich mit einer VFT-Gleichung beschreiben lässt. Somit ist gezeigt, dass für solch niedrige Wasserkonzentrationen *Confinement*-Effekte hinsichtlich der Peak-Korrelationszeiten vernachlässigbar sind. Mögliche Unterschiede, aufgrund der in den NMR- und DS-Experimenten untersuchten Korrelationsfunktionen F_1 und F_2 , können im Rahmen der Messgenauigkeit nicht festgestellt werden. An der Übereinstimmung der Resultate aus den ^2H -Methoden, welche selektiv auf Reorientierung der C-D-Bindungen von Glycerin(D5) sind, mit denen aus der DS-Studie, welche sensitiv auf die Bewegung aller elektrischen Dipole ist, zeigt sich, dass für solche Konzentrationen eine kollektive Dynamik der Glycerin- und Wassermoleküle vorliegt.

In Abb. 68 b) sind Ergebnisse für die beiden höheren Wasserkonzentrationen 84,3 mol% und 94,1 mol% gezeigt. Man erkennt, dass sich konsistente Ergebnisse der Korrelationszeiten aus den Messungen der ^2H -SGR mit zwei unterschiedlichen *Larmor-Frequenzen* $\nu_0 = 46\text{ MHz}$ und 14 MHz an der selben Probe mit 84,3 mol% in 3,4 nm-Poren ergeben. Das legt nahe, dass bei Temperaturen in der Nähe der beiden T_1 -Minima keine signifikante Änderung des untersuchten Systems durch eine mögliche Phasenseparation oder Kristallisation eingetreten ist. Wie im Fall der niedrigeren Wasserkonzentration von 64,2 mol% lassen sich auch für 84,3 mol% keine Unterschiede in τ_p für die beiden verwendeten Porendurchmesser $d = 3,4\text{ nm}$ und $2,8\text{ nm}$ erkennen. Darüber hinaus zeigen sich auch für die entsprechende Mischung im Bulk in guter Näherung identische Korrelationszeiten für den Temperaturbereich oberhalb

von $T = 240$ K. Außerdem werden für die höhere Konzentration von 94,1 mol% sehr ähnliche τ_p -Werte für diesen Temperaturbereich beobachtet.

Wie auch im Fall von 64,2 mol% beobachtet man für die 84,3 mol%-ige Mischung in Silikaporen einen gekoppelten Wasser-Glycerin-Prozess für den die τ_p -Ergebnisse aus den unterschiedlichen Methoden unterhalb von $T = 240$ K einer gemeinsamen VFT-Gleichung folgen. Für diese Werte zeigt sich eine deutliche Übereinstimmung mit Literaturergebnissen für eine Wasser-Glycerin-Mischung im Bulk mit einer etwas niedrigeren Wasserkonzentration von 70 mol% [168]. Hingegen gleichen die Korrelationszeiten oberhalb von $T = 240$ K denen der Bulk-Mischung mit 84,3 mol%. Während sich für den Bereich hoher Temperaturen keine *Confinement*-Effekte bezüglich τ_p erkennen lassen, ergeben sich im Bereich tiefer Temperaturen eindeutige Unterschiede zwischen dem Verhalten im Bulk zu dem innerhalb der Silikamatrizen.

In den dielektrischen Spektren der Mischungen mit hoher Wasserkonzentration in Silikaporen wird bei tiefen Temperaturen ein weiterer schnellerer Prozess beobachtet, welcher für 84,3 mol% und für 94,1 mol% im Wesentlichen gleiche Peak-Korrelationszeiten aufweist, jedoch im Fall der Mischung mit 64,2 mol% nicht auftritt. Dieser Prozess zeigt ein sehr ähnliches Verhalten wie der bei reinem Wasser in Silikaporen bei vergleichbaren Temperaturen, weshalb dieser der Wasserdynamik zugeordnet wird. Zum Vergleich sind in Abb. 68 b) Ergebnisse aus der DS-Studie an D_2O in MCM-41 aufgetragen. Man erkennt, dass die Temperaturabhängigkeit sehr ähnlich, jedoch die Dynamik im Fall von reinem D_2O in MCM-41 etwas schneller ist. Für 94,1 mol% in MCM-41 wird in den dielektrischen Spektren kein gekoppelter Wasser-Glycerin-Prozess wie für niedrigeren Konzentrationen beobachtet. Es wird angenommen, dass ein solcher dennoch vorhanden ist, dieser jedoch aufgrund der geringen dielektrischen Stärke und der Überlagerung von Beiträgen der DC-Leitfähigkeit sowie dem *Maxwell-Wagner-Prozess* nicht aufgelöst werden kann. Für die Mischungen mit 84,3 mol% und 94,1 mol% im Bulk werden ebenfalls zwei unterschiedliche Bewegungsprozesse beobachtet, für welche sich jeweils konzentrationsunabhängig identische Peak-Korrelationszeiten ergeben. Für beide Prozesse zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit Literaturergebnissen für Wasser-Glycerin-Mischungen im Bulk, welche für hohe Wasserkonzentration > 72 mol% beobachtet wurden [168]. Einer dieser beiden Prozesse, welcher hier mit P1 bezeichnet wird, lässt sich ebenfalls in den 2H -STE-Experimenten beobachten und ist somit charakteristisch für eine kollektive Wasser-Glycerin-Dynamik. Für diesen Prozess sind die Korrelationszeiten je nach Temperatur ähnlich zu solchen für Konzentrationen zwischen etwa 60 mol% und 70 mol% folgen jedoch einer deutlich anderen Temperaturabhängigkeit [168]. Der andere der beiden Prozesse (P2) zeigt sich ausschließlich in den DS-Experimenten und ist somit der Wasserdynamik zuzuordnen. Jeweils für P1 und P2 folgen die τ_p -Werte im gesamten Temperaturbereich einer *Arrhenius-Gleichung*. Die Temperaturabhängigkeiten beider Prozesse unterscheiden sich so deutlich von denen für niedrigere Wasserkonzentrationen im Bulk oder auch im Fall ähnlicher Konzentrationen in Silikaporen.

Für die Interpretation der Ergebnisse muss grundsätzlich zwischen zwei Konzentrationsbereichen unterschieden werden. Bei hinreichend niedrigen Wasserkonzentrationen

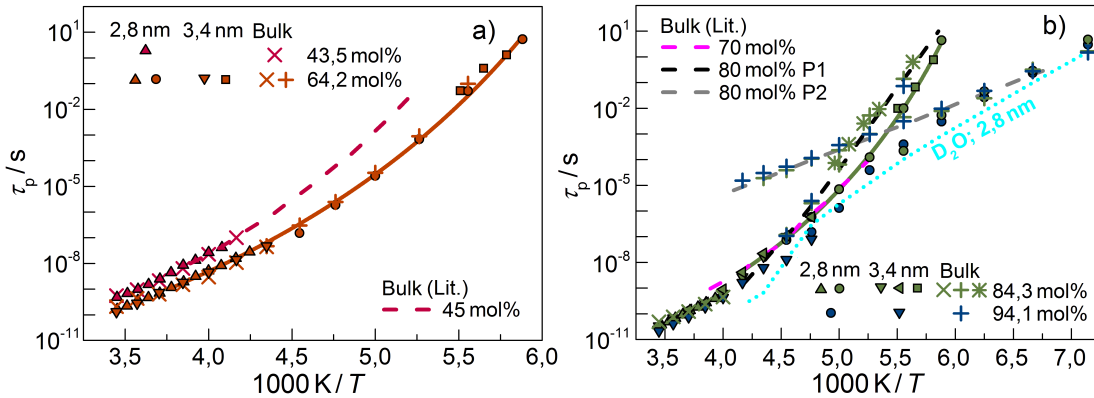


Abb. 68: Peak-Korrelationszeiten τ_p für H_2O -Glycerin(D5)-Mischungen aufgetragen über die reziproke Temperatur. Präsentiert sind Resultate aus ^2H -SGR bei $\nu_0 = 46\text{ MHz}$ für Mischungen in MCM-41-Poren mit $d = 2,8\text{ nm}$ (Dreiecke nach oben) und $d = 3,4\text{ nm}$ (Dreiecke nach unten) sowie im *Bulk* (Kreuze) und solche bei $\nu_0 = 14\text{ MHz}$ in $3,4\text{ nm}$ -Poren (Dreiecke nach links). Quadrate zeigen Ergebnisse aus ^2H -STE-Experimenten für $d = 3,4\text{ nm}$ und Sterne solche für *Bulk*-Mischungen. DS-Ergebnisse für $d = 2,8\text{ nm}$ sind mit Kreisen und für *Bulk* mit Plusen dargestellt. In Teilbild a) sind τ_p -Werte für die Wasserkonzentrationen 43,5 mol% (rote Symbole) und 64,2 mol% (orangene Symbole) aufgetragen. Die durchgezogene Linie zeigt eine Anpassung mit einer VFT-Gleichung an die Ergebnisse der kombinierten Methoden für die 64,2 mol%-ige Mischung in MCM-41. Die gestrichelte Linie stellt Ergebnisse für eine 45 mol%-ige Mischung im *Bulk* dar [168]. In b) sind Resultate für 84,3 mol% (grüne Symbole) und solche für 94,1 mol% (blaue Symbole) präsentiert. Die durchgezogene Linie zeigt eine VFT-Anpassung für 84,3 mol% in MCM-41. Die magentafarbene Linie stellt Literaturergebnisse für 70 mol% und die schwarze und graue Linie stellen solche für 80 mol% zwei unterschiedliche Prozesse (P1 und P2) jeweils im *Bulk* dar [168]. Zum Vergleich sind DS-Ergebnisse für D_2O in MCM-41 (gepunktete Linie) aufgetragen.

nen liegen auch im tief unterkühlten Temperaturregime stabile Mischungen vor, während bei sehr hohen Konzentrationen unterhalb einer gewissen Temperatur homogene Mischungen lediglich in einem metastabilen Zustand existieren können. Dieses Verhalten lässt sich durch die Eigenschaften des Wasserstoffbrückennetzwerks verstehen. Dabei kann jedes Glycerinmolekül aufgrund der drei OH-Gruppen maximal 6 Wasserstoffbrücken mit 3 umgebenden Wassermolekülen eingehen, was einer Wasserkonzentration von 75 mol% entspricht [168]. Somit können im Fall niedrigerer Konzentrationen beide Molekülsorten in ein intaktes Wasserstoffbrückennetzwerk integriert sein, wodurch eine stabile Mischung auch im tief unterkühlten Temperaturbereich hervorgeht, bei der weder im *Bulk* noch innerhalb der Silikaporen Entmischung oder Kristallisation stattfindet. Diese Kopplung der Wasser- und Glycerinmoleküle führt zu der beobachteten kollektiven Wasser-Glycerin-Dynamik.

Im Fall höherer Konzentrationen können nicht mehr alle Wassermoleküle durch Wasserstoffbrücken mit Glycerinmolekülen wechselwirken. Es entstehen somit Regionen

in denen ausschließlich vernetzte Wassermoleküle existieren, welche lediglich bei hinreichend hohen Temperaturen stabile, auf molekularen Größenskalen homogene Mischungen mit Bereichen des gesättigten Wasser-Glycerin-Netzwerks eingehen können.

Für die beiden höchsten Konzentrationen mit 84,3 mol% und 94,1 mol% beschreiben die Ergebnisse der ^2H -SGR die Dynamik eines solchen wasserreichen Zustands bei hohen Temperaturen sowohl im Bulk als auch in den Silikaporen. Frühere DS-Studien an Mischungen mit solch überkritischen Konzentrationen zeigten, dass nach schnellem Herunterkühlen auch im tief unterkühlten Temperaturbereich dieser homogene Zustand für Konzentrationen zwischen 72 mol% und 85 mol% metastabil vorliegen kann [168]. Dabei wurden konzentrationsunabhängige Korrelationszeiten für den entsprechenden dynamischen Prozess beobachtet. Der in Abb. 69 gezeigte Vergleich der Ergebnisse der ^2H -SGR für die 84,3 mol%-ige Mischung im Bulk mit Literaturdaten für 80 mol% aus der genannten DS-Studie verdeutlicht, dass das Verhalten der stabilen wasserreichen Mischung bei hohen Temperaturen und das der metastabilen bei tiefen Temperaturen über eine gemeinsame VFT-Beziehung beschrieben werden kann.

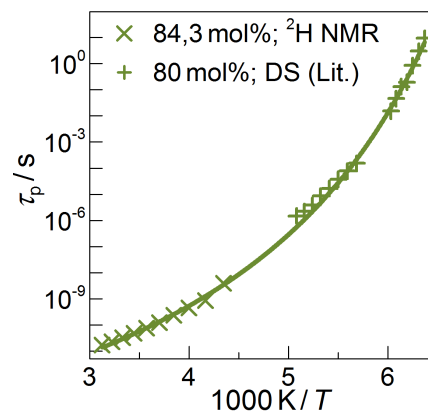


Abb. 69: Peak-Korrelationszeiten τ_p für eine stabile wasserreiche Mischung mit Wasserkonzentration von 84,3 mol% (Kreuze) zusammen mit Ergebnissen aus einer DS-Studie für eine schnell heruntergekühlte, metastabile 80 mol%-ige Mischung (Plusse) [168]. Die Dynamik bei hohen und die bei tiefen Temperaturen wird über eine gemeinsame VFT-Gleichung (Linie) beschrieben.

Gleiche Peak-Korrelationszeiten für 84,3 mol% in Silikaporen wie für eine 70 mol%-ige Mischung im Bulk unterhalb von $T = 240\text{ K}$ könnten vermuten lassen, dass sich die Dynamik aufgrund der geometrischen Einschränkung verlangsamt sodass sich diese analog dem Fall einer etwas niedrigeren Wasserkonzentration im Bulk verhält. Jedoch sprechen die experimentellen Befunde gegen eine solche Interpretation. Es wird angenommen, dass für Mischungen mit Wasserkonzentrationen oberhalb des kritischen Wertes $> 75\text{ mol\%}$ innerhalb der Silikaporen bei hinreichend tiefen Temperaturen eine partielle Entmischung stattfinden kann, worauf die beobachtete Verlangsamung bei etwa $T = 240\text{ K}$ hinweist. Außerdem lässt sich bei tiefen Temperaturen für solche Konzentrationen ein separater Wasserprozess beobachten, welcher ähnliche Dynamik wie für reines Wasser in Silikaporen zeigt. Es ist anzunehmen, dass sich der überschüssige Wasseranteil bevorzugt an der hydrophilen Silikaoberfläche anlagert während sich die Wasserkonzentration auf die einer stabilen Wasser-Glycerin-Mischung reduziert.

Die beiden dynamischen Prozesse P1 und P2 für überkritische Konzentrationen im Bulk, welche bei tiefen Temperaturen beobachtet werden, unterscheiden sich eindeutig von den beiden Prozessen solcher Mischungen in Silikaporen. Es ist naheliegend,

dass für solche *Bulk*-Mischungen die eintretende Phasenseparation mit einer Kristallisation der Wasserphase einhergeht. Eine plausible Annahme ist, dass sich für die Wasser-Glycerin-Mischung infolge dessen gerade die Konzentration für ein gesättigtes Wasser-Glycerin-Netzwerk einstellt. Allerdings stellt sich dann die Frage, weshalb sich in diesem Regime die Temperaturabhängigkeit von P1 so grundlegend zu der im Fall der entsprechenden Konzentration ohne eine solche Phasenseparation unterscheidet, speziell wieso die Korrelationszeiten für P1 kein fragiles Verhalten zeigen, sondern einer *Arrhenius*-artigen Temperaturabhängigkeit mit einer Aktivierungsenergie von $E_A = 1,1$ eV folgen. Da der Wasser-Glycerin-Prozess für überkritische Konzentrationen im *Confinement* jedoch auch bei tiefen Temperaturen eine Temperaturabhängigkeit wie im Fall niedriger Konzentrationen aufweist, wird angenommen, dass im *Bulk* die Dynamik der Wasser-Glycerin-Phase durch die Anwesenheit der umgebenden Wasserphase beeinflusst wird, während eine solche in Silikaporen räumlich getrennt vorliegt.

Es wird vermutet, dass P2 von eisartigen Strukturen innerhalb der Regionen überschüssigem Wassers verursacht wird. Ähnlich wie auch bei reinem Wasser in Silikaporen kann angenommen werden, dass sich im Fall von Nanometer großen Kristalliten oder nahe Grenzflächen die Struktur von der bei hexagonalem *Bulk*-Eis unterscheidet. In der Literatur wird P2 deshalb auch als *interfacial ice-like water process* bezeichnet [168].

Für den Prozess P2 liegen die Peak-Korrelationszeiten τ_p zum Teil in der gleichen Größenordnung wie solche für reines Wasser in MCM-41-Poren, welche der Dynamik von internem Eis zugeordnet werden, vgl. Kap 7.2.5. Jedoch zeigt sich für diese mit $E_A = 0,48$ eV eine steilere Temperaturabhängigkeit als für P2, siehe Abb. 70. Darüber hinaus liegen die τ_p -Werte für den schnelleren zweier unterschiedlicher Prozesse bei hexagonalem *Bulk*-D₂O-Eis in einem gewissen Temperaturbereich ebenfalls in der gleichen Größenordnung, weisen hingegen mit $E_A = 0,21$ eV eine deutlich niedrigere Aktivierungsenergie auf [69]. Es ist bemerkenswert, dass die τ_p -Werte für P2 exakt mit denen für H₂O-LDL übereinstimmen [125], was am Vergleich in Abb. 70 verdeutlicht ist. In beiden Fällen folgen die Werte einer gemeinsamen *Arrhenius*-Gleichung mit $E_A = 0,36$ eV.

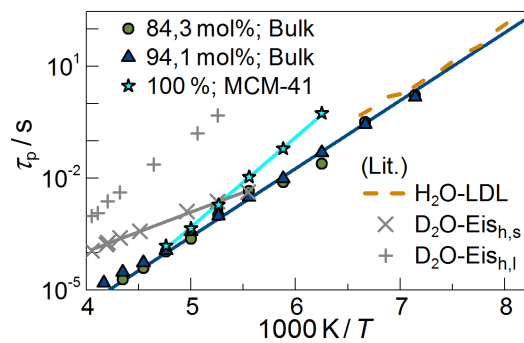


Abb. 70: τ_p für Prozess P2 aus DS an Wasser-Glycerin-Mischungen im *Bulk* mit Wasserkonzentrationen 84,3 mol% und 94,1 mol%, verglichen mit τ_p für D₂O-Eis in MCM-41, für H₂O-LDL [125] sowie für einen schnelleren (Eis_{h,s}) und einen langsameren Prozess (Eis_{h,l}) bei hexagonalem *Bulk*-D₂O-Eis [69]. Durchgezogene Linien zeigen Anpassungen einer *Arrhenius*-Gleichung. Die blaue Linie resultiert aus gemeinsamer Anpassung der Daten für 84,3 mol%, 94,1 mol% und LDL.

Diese Übereinstimmung lässt vermuten, dass P2 im Fall der Wasser-Glycerin-Mischungen im *Bulk* durch den gleichen Reorientierungsmechanismus wie bei LDL be-

stimmt ist. Da in den dielektrischen Spektren im Fall der Silikaporen keine Anzeichen für einen weiteren, langsameren Wasserprozess beobachtet werden, wird angenommen, dass keine stabilen Eiskristalle im Poreninneren vorliegen. Bei etwa $T = 150\text{ K}$ bis 160 K läuft P2 mit dem Wasserprozess bei Wasser-Glycerin-Mischungen mit Wasserkonzentrationen $> 75\text{ mol\%}$ in Silikaporen zusammen. Denkbar ist, dass in beiden Fällen und darüber hinaus auch in LDL instabile eisartige Strukturen im thermodynamischen Gleichgewicht mit solchen der unterkühlten Flüssigkeit koexistieren könnten.

Mit den Ergebnissen dieser Studie an Wasser-Glycerin-Mischungen ist gezeigt, dass die Dynamik gerade im Fall der mit „Bulk“ bezeichneten Systeme, durch die Anwesenheit von eisartigen Strukturen in der Umgebung der Wasser-Glycerin-Phase beeinflusst ist, während innerhalb der Silikaporen ein eher Bulk-artiges Verhalten aufgrund der räumlichen Trennung der Wasserphase vorliegt.

Insgesamt lassen die Befunde erkennen, dass *Confinement*-Effekte sowohl hinsichtlich der Peak-Korrelationszeiten als auch bezüglich der Sprunggeometrie für alle untersuchten Konzentrationen von reinem Glycerin bis zur kritischen Wasserkonzentration vernachlässigbar sind und sich lediglich durch eine symmetrische Verbreiterung der Suszeptibilitäten äußern.

Aus einer früheren DS-Studie von Elamin et al. an Wasser-Glycerin-Mischungen mit unterschiedlichen Konzentrationen in MCM-41-Poren mit $d = 2,1\text{ nm}$ ging, anders als bei entsprechenden Mischungen im Bulk, der Befund einer schwachen und zum Teil unsystematischen Konzentrationsabhängigkeit hervor, was auf eine partielle Entmischung zurückgeführt wurde [53]. Außerdem zeigte sich eine signifikant schnellere Dynamik für reines Glycerin im *Confinement* als im Bulk. Es wird jedoch vermutet, dass die von Elamin et al. in den Silikaporen untersuchten Konzentrationen nicht denen verglichener Bulk-Mischungen entsprachen. Diese Annahme basiert auf eigenen Erkenntnissen aus Untersuchungen an Proben mit reinem Glycerin in MCM-41-Poren, welche während der Präparation eine gewisse Wassermenge aus der ausgesetzten Umgebungsluft aufgenommen haben, siehe. Kap. 7.5.4. Der Befund der Entmischung wird zwar durch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bestätigt, jedoch tritt eine solche im Fall der beiden untersuchten MCM-41-Materialien erst bei höheren Wasserkonzentrationen ein. Konsistent ergeben sich aus beiden unabhängigen Studien an den Wasser-Glycerin-Mischungen in Silikaporen übereinstimmende Ergebnisse für den separaten Wasserprozess.

7.7 Diskussion

Die Ergebnisse der ^2H -SGR- und STE-Analyse zeigen, dass die Reorientierung des nicht-gefrierenden Wassers in Silikaporen mit unterschiedlichem d durch eine Verteilung der Korrelationszeiten τ_2 mit unterschiedlicher Breite jedoch im Wesentlichen gleichen τ_p charakterisiert ist. Im gesamten Bereich über 12 Größenordnungen zeigt sich eine Übereinstimmung von τ_p für alle untersuchten MCM-41- und SBA-15-Proben. Im Zwei-Phasen-Regime unterhalb von T_m ist die Korrelationszeitenverteilung $G^{(\text{CC})}(\log \tau_2)$ noch wesentlich breiter als im Ein-Phasen-Regime, was zeigt, dass die Heterogenität der Dynamik von Wasser deutlich höher ist, wenn der für die flüssige Phase zugängliche Porenraum durch die Koexistenz einer festen Phase zusätzlich eingeschränkt ist.

Konsistent zu den Ergebnissen aus MD-Simulationen zeigt sich im Vergleich zu *Bulk*-Wasser eine verlangsamte Dynamik der Wassermoleküle in Randschichten nahe der Porenwände [112, 176, 70], welche niederfrequente Beiträge zur spektralen Dichte verursacht, die hier in $J_2^{(\text{CC})}$, Gl. (13), berücksichtigt sind und das Verhalten der SGR bei Temperaturen deutlich oberhalb der des $T_{1,l}$ -Minimums bestimmen. In diesem Temperaturbereich resultieren daraus kürzere $T_{1,l}$ -Werte für Wasser innerhalb der Poren. Die Hochfrequenzflanke sowie τ_p wird durch die schnellere, *Bulk*-artige Dynamik in der Porenmitte bestimmt. Ebenfalls sind die Diskontinuitäten von $T_{1,l}(T)$ bei SBA-15 mit $d = 5,0 \text{ nm}$ und $5,5 \text{ nm}$ auf die Verbreiterung einer Verteilung von Korrelationszeiten infolge der Kristallisation zurückzuführen, was sich anhand kleinerer γ_1 -Werte zeigt. Die beobachteten kürzeren $T_{1,l}$ für D_2O im *Confinement* verglichen mit denen im *Bulk* können somit nicht als eine Verlangsamung der Reorientierung innerhalb der gesamten Pore gedeutet werden. Unter der Berücksichtigung von $G^{(\text{CC})}(\log \tau_2)$ ergeben sich aus der Analyse der ^2H -SGR trotz unterschiedlicher $T_{1,l}$ von d unabhängige τ_p , welche ebenfalls den *Bulk*-Werten ähneln. Dies zeigt, dass die Unterschiede in $T_{1,l}$ der verschiedenen Systeme alleine durch die Heterogenität der Dynamik begründet sind.

Es ist bemerkenswert, dass gleiche τ_p im Zwei-Phasen-Regime beobachtet werden. Im Fall einer breiteren symmetrischen Verteilung bei gleichem Maximum hieße, dass ebenfalls Anteile mit schnellerer Dynamik mitwirken, obwohl die Erwartungen anhand von MD-Simulationen davon ausgehen, dass die Dynamik in der Porenmitte *Bulk*-artig, hingegen die Beweglichkeit der Wassermoleküle an den Grenzflächen verlangsamt ist [112, 176, 70]. In Anbetracht einer Verlangsamung nahe der Porenwand, ist es jedoch umso bemerkenswerter, dass trotz der unterschiedlichen Porengröße und damit einhergehend unterschiedlichen Verhältnisse von Wassermolekülen in Randschichten und in Porenzentren für alle untersuchten MCM-41-Proben im Ein-Phasen-Regime die gleiche Breite von $G^{(\text{CC})}(\log \tau_2)$ beobachtet wird und dass sich darüber hinaus oberhalb von T_m selbst beim Vergleich der SGR für die kleinsten mit $d = 2,1 \text{ nm}$ und größten Poren mit $5,5 \text{ nm}$ kein deutlicher Unterschied zeigt.

Bei Temperaturen unterhalb der $T_{1,l}$ -Minima, wird eine deutliche aber auf den ersten Blick unsystematische Porengrößenabhängigkeit der SGR beobachtet. $T_{1,l}$ steigt bei kleinen als auch bei großen Poren stetig an, wobei sich ein besonders steiler An-

stieg für mittelgroße Poren in C14 und C16 im Bereich $T = 210 - 225$ K zeigt, siehe Abb. 27 a). Diese Beobachtungen könnten vorschnell als ein Hinweis auf eine steilere Temperaturabhängigkeit der Wasserdynamik in Poren mit $d \approx 3$ nm gedeutet werden. Es ist jedoch wichtig, die partielle Kristallisation zu berücksichtigen, welche in diesem Temperaturbereich für mittelgroße Poren eintritt und die Form der spektralen Dichte ändert. Deshalb wird hier im Gegensatz zu vorherigen Studien für diese MCM-41-Proben keine Korrelationszeiten bei $T < T_m$ aus $T_{1,\rho}$ bestimmt [182].

Es ist eine Schlüsselfrage inwieweit die Dynamik von Wasser im *Confinement* mit der im *Bulk* vergleichbar ist. τ_p -Werte für Wasser in Silikaporen werden mit solchen für *Bulk*-Wasser aus dieser Arbeit sowie aus der Literatur bei Temperaturen oberhalb und unterhalb des „no man’s land“ verglichen [173, 125], siehe Abb. 43. Dabei zeigt sich für D_2O im *Confinement* und im *Bulk* oberhalb von $T = 240$ K eine recht gute Übereinstimmung. Die Extrapolation von τ_p für Wasser im *Confinement* bei tiefen Temperaturen trifft mit Reorientierungskorrelationszeiten aus einer DS-Studie zusammen, sowohl mit solchen, gemessen beim Aufheizen von deuteriertem *Bulk*-eHDA als auch mit denen für protoniertes *Bulk*-LDA [125]. Die weitgehende Übereinstimmung der Hoch- und Niedertemperaturdynamik spricht dafür, dass die Ergebnisse für Wasser im *Confinement* ebenfalls aussagekräftig für *Bulk*-Wasser sind. Der Befund, dass die Reorientierungen kaum von der Größe des verwendeten *Confinement* abhängen, deutet ebenfalls darauf, dass die beobachtete Dynamik eine charakteristische Wassereigenschaft widerspiegelt.

Eine weitere spannende Frage betrifft die Ursache des Übergangs in der Temperaturabhängigkeit von τ_p für Wasser im *Confinement* bei ca. $T = 220$ K. Dieses Phänomen ereignet sich weitgehend unabhängig von der Porengröße und findet genauso innerhalb des Zwei-Phasen-Regimes statt, also wenn die Bewegung der flüssigen Wasserspezies von der Koexistenz der kristallinen Phase oberhalb sowie unterhalb dieses Übergangs beeinflusst ist. Die Beobachtung, dass dieser Übergang innerhalb des Zwei-Phasen-Regimes eintritt, scheint unvereinbar mit der Vorstellung zu sein, dass dieser Effekt alleine durch weitere Reduktion des zugänglichen Porenraumes infolge einer teilweisen Kristallisation eintritt, wie in vorherigen Arbeiten vorgeschlagen wurde [183, 124]. Diese Befunde unterstützen keineswegs die Argumentationen, dass die schlichte geometrische Einschränkung den α -Prozess dazu bringt zwischen einem *Bulk*-artigen zu einem *Confinement*-bestimmten Verhalten zu wechseln. Die porengrößenunabhängige Temperatur dieses Übergangs scheint sich nicht mit der Idee vereinbaren zu lassen, dass dieses Verhalten durch die mit sinkender Temperatur wachsende Größe von kooperativen Bewegungen begründet ist, welche beim Unterschreiten von $T = 220$ K durch die endliche *Confinement*-Größe limitiert wird [208]. Jedoch muss hierbei berücksichtigt werden, dass für die MCM-41-Materialien die Porendurchmesser $d \approx 2-225$ nm jeweils in der gleichen Größenordnung liegen und dass im Fall der zwar deutlich größeren SBA-15-Poren im Temperaturbereich des Übergangs ebenfalls vergleichbare Größen durch die Anwesenheit von internem Eis vorliegen. Der Einfluss der geometrischen Einschränkung auf die Kooperativität lässt sich somit alleine durch die porengrößenunabhängige Übergangstemperatur nicht völlig ausschließen.

Jedoch zeigt sich kein ähnlicher Übergang in der Temperaturabhängigkeit im Fall stabiler Wasser-Glycerin-Mischungen in Silikaporen mit hinreichend hohem Glycerin Anteil. Erst ab einer kritischen Konzentration zeigt sich das charakteristische Wasserverhalten, wenn innerhalb der Poren eine Separation von Wasser und Glycerin erfolgt. Selbst bei hoher Wasserkonzentration folgt die Temperaturabhängigkeit für homogene Mischungen ohne Anzeichen eines solchen Übergangs einer VFT-Gleichung bis zum Glasübergang, welcher im Fall der Wasserdynamik schon eintritt, wenn die Reorientierung auf der Zeitskala von etwa $\tau_p = 1 \mu s$ stattfindet. Es erscheint unvorstellbar, dass ein solcher Effekt aufgrund der endlichen *Confinement*-Größe alleine durch Anwesenheit der Glycerinmoleküle verhindert werden soll, insbesondere da die wachsende Korrelationslänge der CRR für glasbildenden Flüssigkeiten wie *Bulk*-Glycerin in der Regel für die starke Verlangsamung bei Annäherung an T_g verantwortlich gemacht wird. Dies legt im Grunde nahe, dass der Übergang im Fall von Wasser nicht durch Interferenz der kooperativen Längenskala mit der endlichen *Confinement*-Größe verursacht ist.

Andere deuten dieses Phänomen als Hinweis für einen FST des α -Prozesses, welcher mit der Existenz des Flüssig-flüssig-Phasenübergangs von *Bulk*-Wasser in Beziehung gestellt wird, der in einem zweiten kritischen Punkt endet, vgl. Kap. 3 [54, 128, 142, 141]. Diese Interpretation basiert auf der Annahme, dass ein *Bulk*-artiger α -Prozess oberhalb und unterhalb von $T = 220 \text{ K}$ beobachtet wird. Wenn diese Annahme stimmt, bedeutet der unveränderte Übergang in der Dynamik bei dünnen Grenzflächenschichten von nichtgefrierendem Wasser, dass der α -Prozess selbst in extrem kleinem *Confinement* *Bulk*-artig und somit die *Confinement*-Größe hinsichtlich der Kooperativität vernachlässigbar wäre. Darüber hinaus setzt die Hypothese, dass die Wassereigenschaften unter solch extremen Bedingungen repräsentativ für das Verhalten im *Bulk* sind, voraus dass eine wachsende Korrelationslänge der Fluktuationen in der Nähe der „Widom-Line“ unter diesen Umständen ebenfalls unbeeinflusst ist. Obwohl derart limitierte oder irrelevante Längenskalen der Kooperativität oder der Fluktuationen nicht ausgeschlossen werden können, ist solch ein Szenario sehr erstaunlich.

Alternativ wurde vermutet, dass der Übergang durch Änderung von einer strukturellen α -Relaxation zu einer lokalen β -Relaxation begründet ist [33, 208]. In diesem Fall, verschwindet entweder die α -Relaxation durch eine im Vergleich zur Porengröße hohe Kooperativität oder sie durchläuft einen Glasübergang nahe der Übergangstemperatur von $T = 220 \text{ K}$, wobei dann der β -Prozess die oft diskutierte „Glasübergangsstufe“ von Wasser bei $T = 136 \text{ K}$ verursacht [105, 138, 114], sodass dieses kalorimetrische Merkmal nicht den Übergang von flüssig zu glasartig aufzeigt, sondern eher ein Ausfrieren von lokalen Wasserreorientierungen [208, 31, 207]. Auch wenn die τ_p -Werte möglicherweise repräsentativ für *Bulk* sind, müssen diese also nicht im gesamten Temperaturbereich maßgeblich für die α -Relaxation sein. Um hierzu weitere Erkenntnisse zu gewinnen, wird im Folgenden ausgenutzt, dass bei der ^2H -NMR die Form des Magnetisierungsaufbaus Informationen darüber liefert, ob ein α -Prozess vorliegt, welcher auf der Zeitskala von T_1 die Ergodizität herstellt, vgl. Kap. 5.3.3.

In Abb. 71 a) ist die Temperaturabhängigkeit von $\beta_{1,l}$ aus der Untersuchung der ^2H -SGR an D_2O in SBA-15 mit $d = 5,5 \text{ nm}$ gezeigt. Man erkennt, dass die SGR zumindest bis $T \approx 185 \text{ K}$ exponentiell ist. Diese Beobachtung ist konsistent mit früheren sowie aktuellen (nicht gezeigt) Ergebnissen für MCM-41 mit unterschiedlichem d [183, 182, 176]. Das bedeutet, dass oberhalb von $T = 185 \text{ K}$ ein Prozess stattfindet, der zu einem Austausch zwischen unterschiedlichen Umgebungen führt und so die Ergodizität auf der Zeitskala von $T_{1,l} \approx 0,1 \text{ s}$ herstellt. Demnach liefern diese Ergebnisse Anzeichen gegen ein Szenario mit einem Glasübergang oberhalb von $T = 185 \text{ K}$, sodass unterhalb dieser Temperatur nur eine lokale β -Relaxation beobachtet würde. Eher trifft eine der folgenden Situationen zu: (i) Die α -Relaxation erfolgt noch auf experimenteller Zeitskala, aber widersetzt sich der direkten experimentellen Beobachtung. (ii) Für die untersuchte Dynamik ist ein weiterer nicht lokaler Relaxationsprozess verantwortlich, mit welchem ebenfalls ein Durchqueren eines wesentlichen Teils des Porenraums einhergeht. (iii) Der beobachtete Prozess stellt die Strukturrelaxation dar. Für diesen ereignet sich bei $T \approx 220 \text{ K}$ der Übergang in der Temperaturabhängigkeit von τ_p .

In Abb. 71 b) werden die Zeitkonstanten $T_{1,l}$ mit Korrelationszeiten τ_{VFT} verglichen, welche sich aus der Extrapolation der VFT-Beziehung oberhalb des Übergangs der Temperaturabhängigkeit bei $T = 220 \text{ K}$ ergeben sowie mit τ_p aus der SGR- und STE-Analyse. Man erkennt, dass sich $T_{1,l}$ und τ_{VFT} bei ca. $T = 200 \text{ K}$ kreuzen, während der Fall $\tau_p \geq T_{1,l}$ erst unterhalb von $T = 150 \text{ K}$ vorliegt. Die Beobachtung, dass die erstgenannte Temperatur etwas höher ist, aber noch vergleichbar zum Einsetzen der nicht-exponentiellen ^2H -SGR nahe $T = 180 - 185 \text{ K}$ wurde zuvor als Verlust der Ergodizität infolge eines Glasübergangs in diesem Temperaturbereich gedeutet [183, 182, 176].

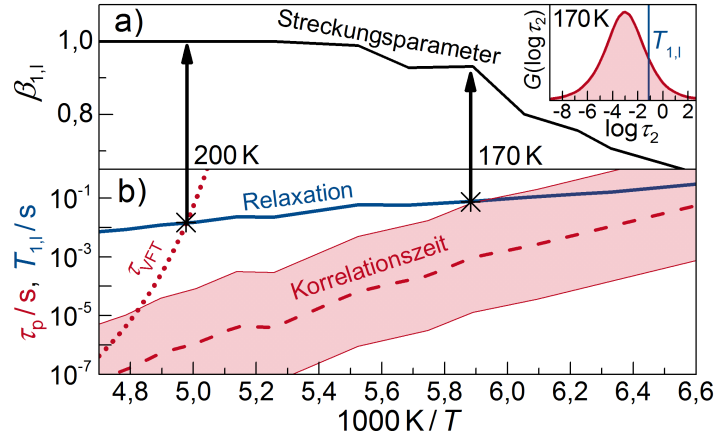


Abb. 71: Übergang zwischen exponentieller und gestreckter ^2H -SGR der flüssigen oder glasartigen Anteile von D_2O in SBA-15 mit $d = 5,5 \text{ nm}$. In a) ist $\beta_{1,l}$ und in b) $T_{1,l}$ (durchgezogene Linie) zusammen mit τ_p aus SGR und STE (gestrichelte Linie) dargestellt. Die schattierte Fläche markiert die Breite der Verteilung von Korrelationszeiten, speziell FWHM der CC-Verteilung $G^{(\text{CC})}(\log \tau_2)$. Außerdem ist die Extrapolation τ_{VFT} der VFT-Beziehung der Korrelationszeiten bei hohen Temperaturen dargestellt (gepunktete Linie). Das eingesetzte Teilbild vergleicht $G^{(\text{CC})}(\log \tau_2)$, erwartet bei $T = 170 \text{ K}$ mit der bei dieser Temperatur gemessenen SGR-Zeitkonstante $T_{1,l}$.

In der gegenwärtigen Studie wird eine detailliertere Analyse vorgenommen, welche zeigt, dass eine signifikante Abweichung von $\beta_{1,1} = 1$ erst in der Nähe von $T = 170$ K vorliegt und berücksichtigt, dass sich die Reorientierung von Wasser im *Confinement* durch eine breite Verteilung von Korrelationszeiten auszeichnet. In Abb. 71 b) und im eingesetzten Teilbild erkennt man, dass bei $T = 170$ K schon für einen signifikanten Anteil der Verteilung $G^{(CC)}(\log \tau_2)$ der Fall $\tau_2 > T_{1,1}$ eintritt, was nahelegt, dass ein Übergang zur nichtexponentiellen ^2H -SGR erfolgt, wenn der untersuchte Prozess langsam auf der experimentellen Zeitskala wird. Demnach ist der bei tiefen Temperaturen beobachtete Prozess grundsätzlich in der Lage infolge eines Austauschs von Umgebungen die Ergodizität auf experimenteller Zeitskala herzustellen.

Insgesamt ist somit keine der vorherigen Vermutungen konsistent mit allen experimentellen Beobachtungen bezüglich des Übergangs in der Dynamik bei $T = 220$ K. Deshalb fehlt immernoch eine zweifelsfreie Erklärung dieses Phänomens. Man könnte erwägen, dass Wasser im *Confinement* beim Abkühlen einen strukturellen Zustand einnimmt, welcher sich von dem der meisten anderen glasbildenden Flüssigkeiten unterscheidet. Die Tatsache, dass sich bei hinreichend kleinem *Confinement* aufgrund der limitierten Größe keine stabilen Kristallite ausbilden können, ist nicht gleichbedeutend damit, dass keine kristallinen Strukturen mit begrenzter Lebensdauer entstehen können. Somit wäre es denkbar, dass bei tiefen Temperaturen fluktuierende eisartige Netzwerkstrukturen unterhalb von T_X im *Bulk* aber auch bei höheren Temperaturen im *Confinement* und an Grenzflächen entstehen. Im *Bulk* tritt aufgrund dessen beim Herunterkühlen unmittelbar die homogene Kristallisation ein, wenn nicht durch sehr hohe Kühlraten $> 10^5$ K/s, vgl. Kap. 3 ein Durchkristallisieren der gesamten Probe verhindert wird. In Einklang mit dieser Hypothese wurden kalorimetrische Eigenschaften in der Nähe des Übergangs als Anzeichen dafür gedeutet, dass flüssiges Wasser und gestörte, eisartige Strukturen im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegen [215]. Deshalb könnte man spekulieren, dass der Übergang infolge einer Änderung von einem strukturell homogenen Zustand zu einem Zustand mit sehr lokaler Heterogenität eintritt. In diesem Zustand wäre eine strukturelle α -Relaxation möglich, welche für die exponentielle SGR oberhalb von $T = 170$ K sorgt. Außerdem ließe sich möglicherweise die schwache thermodynamische Signatur des Glasübergangs erklären, wenn wesentliche Anteile eisartiger Strukturen vorhanden sind. Es ist anzunehmen, dass sich für einen solchen Zustand die dynamischen Eigenschaften grundlegend von denen einer gewöhnlichen unterkühlten Flüssigkeit unterscheiden. Mit einem solchen Szenario ließe sich möglicherweise ebenfalls verstehen, weshalb sich für Salzlösungen in der Nähe von $T = 220$ K kein Übergang in der Dynamik zeigt und die Temperaturabhängigkeit noch bei sehr tiefen Temperaturen in der Nähe des Glasübergangs einem fragilen Verhalten folgt [187, 28] und wiso für die Glasübergänge deutlich stärkere Anzeichen erkennbar sind [6], wenn in Anwesenheit dissoziierter Ionen die Bildung solcher Kristallite vernachlässigbar ist.

Der Vergleich von $\tau_p(T)$ mit den Diffusionskoeffizienten aus den NMR-Messungen im SFG zeigt, dass die Resultate der lokalen Reorientierungsdynamik mit denen der langreichweitigen Translationsdynamik unvereinbar sind. In Abb. 72 sind die Werte für τ_p

aus der Analyse der ^2H -SGR gemeinsam mit den reziproken Diffusionskoeffizienten D_p^{-1} aus der SFG-NMR-Studie aufgetragen. Man erkennt, dass es im Fall der MCM-41-Poren unmöglich ist, die Ergebnisse der lokalen Rotations- mit denen der langreichweitigen Translationsdynamik basierend auf der *Stokes-Einstein-Debye-Beziehung*, vgl. Kap. 2, Gl. (24), mit einem geeigneten Wert einander anzupassen. Für die Selbstdiffusion innerhalb der Silikaporen zeigt sich eine starke Verlangsamung, welche mit abnehmendem Porendurchmesser systematisch zunimmt. Lediglich im Fall der größeren SBA-15-Poren oberhalb von t_m lassen sich die Rotations- und die Translationsdaten mit einem ähnlichen Faktor wie für *Bulk-Wasser* in Einklang bringen. Man erkennt, dass sich außerdem die Temperaturabhängigkeiten von τ_p und D_p deutlich unterscheiden. Während die lokalen Reorientierungen bis $T = 220\text{ K}$ ein fragiles Verhalten zeigen, welches über eine *Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung* beschrieben werden kann, folgen die Diffusionskoeffizienten für $d < 5,0\text{ nm}$ jeweils einer *Arrhenius-Gleichung*. Für $D_p(T)$ zeigt sich im Fall von $d = 2,1\text{ nm}$ über den gesamten Temperaturbereich bis $T = 207\text{ K}$ die gleiche Temperaturabhängigkeit, also auch deutlich unterhalb des für $\tau_p(T)$ beobachteten Übergangs bei $T \approx 220\text{ K}$.

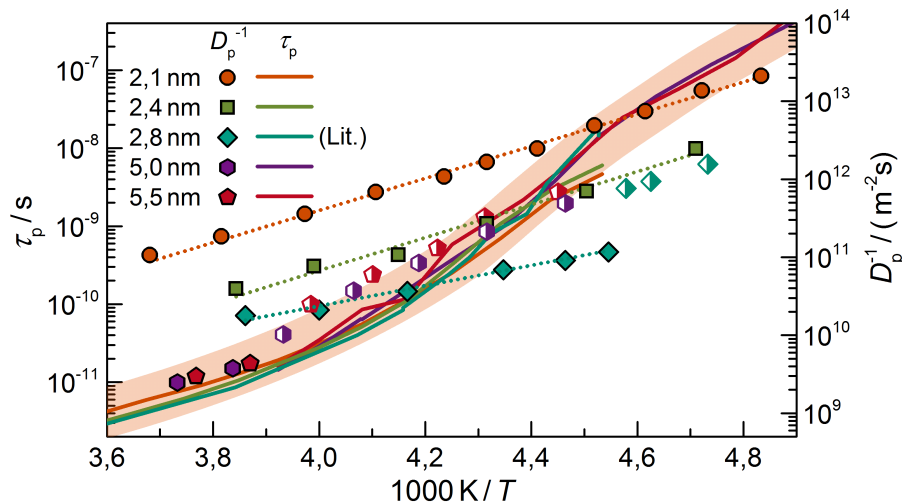


Abb. 72: Vergleich von τ_p (durchgezogene Linien) aus SGR mit den reziproken Diffusionskoeffizienten D_p^{-1} (Symbole) für unterschiedliche Porendurchmesser von $d = 2,1\text{ nm}$ bis $5,5\text{ nm}$. Im Fall der Selbstdiffusion für $d < 5\text{ nm}$ zeigen die gepunkteten Linien Anpassungen mit der *Arrhenius-Gleichung*. Der Schattierte Bereich verdeutlicht das näherungsweise porengrößenunabhängige Verhalten der lokalen Rotationsdynamik. Beide Ordinaten umfassen jeweils 6 Größenordnungen. Die Steigung unterscheidet sich deutlich für die lokale und die langreichweitige Dynamik.

Im Vergleich zur Rotationsdynamik ist im Fall der kleineren MCM-41-Poren die Diffusion gegenüber der Rotation zu langsam. Ein zusätzlich zur Diffusion beitragender Transportmechanismus ist demnach für eine Erklärung der Unterschiede ausgeschlossen. Während die auf die Spektraldichte nahe der *Larmor-Frequenz* sensitive SGR oberhalb des T_1 -Minimums am stärksten durch langsamere Anteile Dynamik beeinflusst ist, wird

der Massentransport durch Diffusion von den schnellsten Wassermolekülen dominiert. Bei der Berechnung von τ_p wird jedoch gerade dieser Einfluss auf T_1 berücksichtigt, weshalb die Ergebnisse für τ_p quasi unbeeinflusst bleiben. Hingegen sind die Diffusionskoeffizienten durch die mittleren Sprungraten $D \propto \langle 1/\tau_2 \rangle$ bestimmt. Grundsätzlich hat man für breitere Verteilungen bei gleichen τ_p etwas kleinere Diffusionskoeffizienten zu erwarten. Geht man von einer schnelleren Dynamik von *Bulk*-artigem Wasser in der Porenmitte gegenüber von Wasser nahe der Porenwände aus, führt die Mittelung über den gesamten Porenraum zu einem Anstieg von D , wenn sich für größere d der Anteil der *Bulk*-artigen Wassermolekülen erhöht. Jedoch zeigt sich anhand der T_1 -Minima, dass im Ein-Phasenregime die Breite der Korrelationszeitenverteilung jeweils unabhängig vom Porendurchmesser durch den gleichen Breitenparameter $\gamma_1 = 0,7$ charakterisiert ist. Eine heterogenere Dynamik im Fall kleinerer Porendurchmesser wird von den Ergebnissen für lokale Reorientierungen nicht bestätigt und kann somit den Einfluss von d auf die Diffusion nicht erklären.

Die experimentellen Befunde sprechen dafür, dass die Diffusion der Wassermoleküle in der Nähe der Porenwände stark gehemmt ist, diese jedoch immernoch schnell rotieren können. Für kleine Poren zeigt sich eine solche Entkopplung des langreichweitigen Massentransports von der lokalen Rotationsbewegung besonders deutlich, wenn der relative Wasseranteil im Porencentrum abnimmt. Es kann jedoch nicht völlig ausgeschlossen werden, dass es bei den MCM-41-Materialien auf der experimentellen Längenskala in der Größenordnung von $q^{-1} \approx 100 \text{ nm}$ häufig zu Engstellen kommt, sodass die langreichweitigen Verschiebungen von der Diffusion durch solche Barrieren bestimmt wären. Ein solches Szenario wird aber als eher unwahrscheinlich angesehen.

8 Zusammenfassung

Um die Dynamik von tief unterkühltem Wasser weit unterhalb der Schmelztemperatur zu studieren, wurde ausgenutzt, dass die Kristallisation innerhalb räumlich eingeschränkter Geometrien (*Confinement*) unterdrückt werden kann. Dies ermöglichte es, flüssiges Wasser im tief unterkühlten Zustand auch unterhalb der homogenen Nukleationstemperatur für *Bulk*-Wasser zu untersuchen. Als *Confinement* wurden mesoporöse Silikamatrizen MCM-41 und SBA-15 mit unterschiedlichen Porendurchmessern zwischen 2,1 nm und 9,4 nm verwendet.

Durch die Kombination der unterschiedlichen ^2H -NMR-Methoden und der DS wurde die lokale Reorientierungsdynamik von Wasser in Silikaporen über etwa zwölf Größenordnungen bestimmt.

Zentrale Fragestellungen bezogen sich in dieser Arbeit unter anderem auf den zuvor für die Wasserdynamik in unterschiedlichen Systemen bei Temperaturen in der Nähe von 225 K beobachteten Übergang von einem fragilen bei hohen Temperaturen zu einem starken Verhalten bei tiefen Temperaturen.

In dieser Arbeit wurden Hinweise dafür gesucht, ob es sich hierbei um ein charakteristisches Phänomen von Wasser handelt, welches aus einigen Theorien vorhergesagt wird, oder der Übergang vielmehr durch das spezielle *Confinement* verursacht wird. Um einen direkten Zusammenhang mit partieller Kristallisation im Poreninneren zu untersuchen wurde ausgenutzt, dass die aus begleitenden Studien mittels DSC bekannten Schmelztemperaturen vom jeweiligen Porendurchmesser abhängig gewesen sind, sodass sich ein möglicher Zusammenhang zwischen beiden Ereignissen überprüfen ließ.

Für alle untersuchten Proben konnte dabei ebenfalls ein solcher Übergang in der Temperaturabhängigkeit der Wasserdynamik gefunden werden, welcher sich für alle Porendurchmesser jeweils bei Temperaturen in der Nähe von 220 K zeigte, siehe Abb. 43. Dieser ließ sich ebenfalls für große Poren mit Porendurchmessern 5,0 nm und 5,5 nm beobachten, in denen ein wesentlicher Anteil des internen Wassers schon bei deutlich höheren Temperaturen kristallisiert war. Somit kann der Effekt nicht mit einer Zustandsänderung durch den Übergang von einem Ein- in ein Zwei-Phasen-System begründet werden.

Im schwach unterkühlten Temperaturregime ergaben sich Peak-Korrelationszeiten aus der Analyse der ^2H -SGR, welche im Wesentlichen alle eine ähnliche fragile Temperaturabhängigkeit aufweisen. Im tief unterkühlten Temperaturregime ergaben ^2H -STE- und DS-Messungen identische Korrelationszeiten für alle untersuchten Porendurchmesser, welche einer gemeinsamen *Arrhenius-Gleichung* mit der Aktivierungsenergie von 0,5 eV folgen, siehe Abb. 43, das zuvor ebenfalls für die Wasserdynamik bei tiefen Temperaturen für viele unterschiedliche Systeme beobachtet wurde [53, 208, 31].

Im gesamten Temperaturbereich ergaben sich näherungsweise von der Porengröße unabhängige Peak-Korrelationszeiten, ebenfalls unabhängig davon, ob sich das Volumen des flüssigen Wassers infolge partieller Kristallisation auf eine verbleibende Grenzschicht zwischen den Silikawänden und den Eiskristalliten reduziert hat. Darüber hinaus zeigte der Vergleich mit Literaturdaten für unterkühltes *Bulk*-Wasser oberhalb und unterhalb des „*no man's land*“ ebenfalls eine gute Übereinstimmung der Peak-Korrelationszeiten [173, 125]. Lediglich ließ sich dabei eine deutlich heterogenere Dynamik innerhalb der Silikaporen beobachten, insbesondere im Zwei-Phasen-Regime unterhalb der Schmelztemperaturen, wenn flüssige und kristalline Anteile koexistierten. Für tiefe Temperaturen ähnelten die Peak-Korrelationszeiten denen für D₂O-eHDL und H₂O-LDL, siehe Abb. 43. Innerhalb der Silikaporen zeigten sich jedoch deutlich schwächere Isotopeneffekte, als für LDL. Die gefundene Ähnlichkeit zur *Bulk*-Dynamik spricht dafür, dass die untersuchte Reorientierung eine charakteristische Eigenschaft von Wasser darstellt und somit relevant für die Dynamik von *Bulk*-Wasser ist.

Außerdem ließ sich im Fall teilgefüllter Poren zeigen, dass die ²H-NMR sensitiv auf einen schnelleren Bewegungsprozess ist, welcher auftritt, wenn im Poreninneren an die Gasphase angrenzende Wassermoleküle vorliegen, siehe Abb. 29 und Abb. 33.

Anhand der Ergebnisse aus ²H-NMR-Experimenten, insbesondere aus SGR, geht hervor, dass die Dynamik von internem Eis mit zunehmender Porengröße „*Bulk*-artiger“ wird, siehe Abb. 27 b). Das kann mit einer weniger gestörten Kristallstruktur in größerem *Confinement* erklärt werden. Übereinstimmend fanden sich auch in den ²H-NMR-Spektren sowie bei Untersuchungen mittels ²H-STE-Experimenten Anzeichen dafür, dass die Dynamik des internen Eises in den großen SBA-15-Poren langsamer ist als in den kleineren MCM-41-Poren. Die Peak-Korrelationszeiten für internes Eis sind dabei nur etwa zwei Größenordnungen länger als die der flüssigen Anteile, siehe Abb. 43, was auf eine in hohem Maße gestörte Kristallstruktur hinweist.

Die exponentielle *Spin-Gitter-Relaxation* lieferte Hinweise dafür, dass die bei tiefen Temperaturen beobachtete Dynamik von nichtgefrierendem Grenzflächenwasser für einen hinreichend schnellen Austausch unterschiedlicher lokaler Umgebungen der Wassermoleküle sorgt, siehe Abb. 71, weshalb es sich dabei nicht um einen rein lokalen Sekundärprozess von Wasser handeln kann, wie zum Teil vermutet wurde [87, 135, 208].

Zudem wurde die langreichweitige Translationsdynamik von Wasser in Silikaporen mittels ¹H- und ²H-NMR-Diffusometrie in hohen *statischen Feldgradienten* studiert. Dabei wurde herausgefunden, dass sich innerhalb der Silikaporen die Temperaturabhängigkeit der Selbstdiffusion deutlich von der lokaler Reorientierungen unterscheidet. Außerdem zeigte sich für diese bei Verringerung des Porendurchmessers eine systematische Verlangsamung, welche im Fall der kleinsten Poren mehr als zwei Größenordnungen, verglichen mit *Bulk*-Wasser, betrug. Über den gesamten Temperaturbereich bis runter zu 207 K zeigte sich für die Selbstdiffusion kein Anzeichen für einen Übergang

in der Temperaturabhängigkeit, siehe Abb. 48.

Die Temperaturabhängigkeiten der Selbstdiffusionskoeffizienten können jeweils mit einer *Arrhenius-Gleichung* beschrieben werden mit Aktivierungsenergien von 0,4 eV für die beiden kleinsten Porengrößen 2,1 nm und 2,4 nm sowie mit 0,25 eV im Fall von 2,8 nm. Sobald ein Teil des internen Wassers kristallisiert, kommt es zu einer zusätzlichen Verlangsamung der Diffusion. Bis zu einer Temperatur von 207 K zeigt sich kein Übergang der Temperaturabhängigkeit, wie im Fall der lokalen Reorientierung. Bemerkenswert ist, dass die Diffusion bei ganz tiefen Temperaturen trotz der eingetretenen Kristallisation in größeren Poren nach wie vor schneller ist als in Poren mit einem Durchmesser von 2,1 nm. Da NMR-Diffusometrie nicht auf lokale Sekundärprozesse sensitiv ist, repräsentieren die Diffusionskoeffizienten in gewisser Weise die strukturelle α -Relaxation. Die Abwesenheit eines Übergangs in der Temperaturabhängigkeit stellt einen entscheidenden Befund dar, da viele kontroverse Diskussionen gerade auf einem solchen basieren, welcher für die Selbstdiffusion berichtet wurde [142].

Weiterhin wurde erstmals für Wasser in Silikaporen belegt, dass das Verschließen der Porenausgänge mit einer externen Eismatrix notwendig ist, um schnelle Diffusion zwischen den einzelnen Partikeln zu verhindern, während sich für die mit ^2H -SGR beobachtete lokale Reorientierung keine Unterschiede ergeben.

Der Vergleich langreichweitiger Translationsbewegung mit lokaler Rotationsdynamik zeigt somit deutliche Unterschiede hinsichtlich der Abhängigkeit von der *Confinement*-Größe und der Temperaturabhängigkeit. Während lokale Reorientierungen bei hohen Temperaturen über eine *Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung* beschrieben werden können, folgt die Diffusion einer *Arrhenius-Gleichung*, mit deutlich langsamerer Dynamik als im *Bulk*, siehe Abb. 72. Die experimentellen Befunde besagen, dass sich im Gegensatz zur lokalen Reorientierung die Diffusion der Wassermoleküle in unmittelbarer Nähe zu den Porenwänden stark verlangsamt. Mit verringertem Porendurchmesser nimmt der Wasseranteil im Porencentrum ab, sodass die Entkopplung des langreichweitigen Massentransports von der lokalen Rotationsbewegung auf die resultierenden Diffusionskoeffizienten zunehmenden Einfluss gewinnt.

Es fanden ebenfalls Untersuchungen mit ^1H - und ^2H -NMR an einer vollprotonierten und einer teildeutierten ϵ -Polylysin-Wasser-Lösung statt. Auch in dieser Studie zeigte sich für die Wasserdynamik vergleichbare Eigenschaften, wie im Fall der Silikaporen. In einer früheren Studien an diesem und ähnlichen Systemen wurde ein weiterer Prozess beobachtet, welcher als stark mit den ϵ -Polylysin-Molekülen gekoppelter Wasserprozess gedeutet wurde [41, 34]. In Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Reorientierung der Wasserstoffe an den ϵ -Polylysin-Molekülen diesem Bewegungsprozess unterliegen. Die Zuordnung der jeweiligen molekularen Gruppen erfolgte anhand von spektral aufgelöster Analyse der ^2H -SGR, siehe Abb. 49 und Abb. 50. Jedoch gingen aus allen verwendeten NMR-Methoden keine Anzeichen für einen langsameren Prozess hervor, welcher zuvor mit DS beobachtet und als die strukturelle α -Relaxation von ϵ -Polylysin gedeutet wurde [41, 34]. Es wird spekuliert, dass an dem

schnelleren Prozess sowohl Wasserstoffe der ϵ -Polylysin-Moleküle gemeinsam an einer kollektiven Bewegung teilnehmen.

Um zusätzlichen Aufschluss über generelle *Confinement*-Effekte zu gewinnen, wurden ebenfalls Untersuchungen an Glycerin sowie binären Mischungen von Wasser und Glycerin mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen in MCM-41-Poren durchgeführt. Es konnte dabei gezeigt werden, dass sich im Fall von reinem Glycerin keine deutlichen *Confinement*-Effekte bemerkbar machen, siehe Abb. 62 und die schnellere Dynamik gegenüber der im *Bulk*, von der zuvor in der Literatur berichtet wurde [53], lediglich auf Verunreinigungen mit Wasser zurückzuführen ist. Jedoch sprechen die experimentellen Befunde dafür, dass sich bei den untersuchten Proben mit reinem Glycerin der wesentliche Anteil außerhalb der Silikaporen befindet, weshalb diese Systeme nicht in die Interpretation einbezogen wurden.

Hingegen verdeutlichte der Effekt auf die dynamische Heterogenität, dass sich im Fall der Wasser-Glycerin-Mischungen bei hinreichend hoher Wasserkonzentration die Flüssigkeiten im Wesentlichen innerhalb der Poren befanden. Dabei wurde herausgefunden, dass sich über den gesamten Temperaturbereich bis in die Nähe der Glasübergangstemperatur identische Peak-Korrelationszeiten wie für entsprechende *Bulk*-Mischungen ergaben. Oberhalb einer kritischen Wasserkonzentration fand beim Herunterkühlen eine partielle Entmischung statt, sodass sich anschließend zwei Beiträge unterscheiden ließen. Für einen dieser zeigten sich ebenfalls identische Korrelationszeiten zu denen bei kritischer Wasserkonzentration im *Bulk* mit einer einheitlich fragile Temperaturabhängigkeit bis zum Glasübergang. Für den anderen Beitrag beobachtete man analog zu reinem D₂O in Silikaporen erneut das typische Verhalten für Wasser im *Confinement*, siehe Abb. 7.6.4.

Diese Befunde sprechen dafür, dass der für Wasser in Silikaporen beobachtete Übergang nicht alleine durch das *Confinement* verursacht ist und die Längenskala kooperativer Bewegung, welche die endliche Größe des *Confinement* erreicht, ein solches Abknicken nicht erklären kann [208], da sich ein solcher Übergang in der Temperaturabhängigkeit ausschließlich für die Wasserdynamik in Silikaporen zeigte.

Keine der früheren Hypothesen zur Begründung des dynamischen Übergangs für Wasser im *Bulk* und im *Confinement* gewährt es, alle mit diesem Phänomen zusammenhängende Beobachtungen zu begründen. Deshalb wird spekuliert, dass Wasser bei Temperaturen unterhalb von 220 K in einem ungewöhnlichen strukturellen Zustand existiert, in dem fluktuierende eisartige Netzwerke existieren und Bereiche mit flüssigkeitsähnlichen Strukturen und solchen mit eisartigen Strukturen im Gleichgewicht vorliegen. Auch wenn durch die limitierende *Confinement*-Größe die Bildung stabiler Eiskristalle verhindert wird, können möglicherweise instabile Kristallite mit einer hohen Rate permanent entstehen, welche die dynamischen Eigenschaften grundlegend verändern. Die beobachtete Dynamik ist dann nicht auf direkte *Confinement*-Effekte zurückzuführen, jedoch macht dieses einen solchen Zustand dann erst möglich.

Literatur

- [1] A. Abragam. *The Principles of Nuclear Magnetism*. Clarendon Press, Oxford, 1961.
- [2] K. Amann-Winkel, C. Gainaru, P. H. Handle, M. Seidl, H. Nelson, R. Böhmer, and T. Loerting. Water's second glass transition. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 110:17720, 2013.
- [3] J. E. Anderson. Environmental fluctuations and rotational processes in liquids. *Faraday Symp. Chem. Soc.*, 6:82, 1972.
- [4] C. A. Angell. Supercooled water. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 34:593, 1983.
- [5] C. A. Angell. Glass transition dynamics in water and other tetrahedral liquids: 'order-disorder' transitions versus 'normal' glass transitions. *J. Phys.: Condens. Matter*, 19:205112, 2007.
- [6] C. A. Angell. Insights into phases of liquid water from study of its unusual glass-forming properties. *Science*, 319:582, 2008.
- [7] C. A. Angell, J. Shuppert, and J. C. Tucker. Anomalous properties of supercooled water. heat capacity, expansivity, and proton magnetic resonance chemical shift from 0 to -38° . *J. Phys. Chem.*, 77:3092, 1973.
- [8] C. A. Angell and J. C. Tucker. Anomalous heat capacities of supercooled water and heavy water. *Science*, 181:342, 1973.
- [9] E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.*, 73:373, 1964.
- [10] P. A. Beckmann. Spectral densities and nuclear spin relaxation in solids. *Phys. Rep.*, 171:85, 1988.
- [11] R. Bergman, J. Mattsson, C. Svanberg, G. A. Schwartz, and J. Swenson. Confinement effects on the excess wing in the dielectric loss of glass-formers. *Europhys. Lett.*, 64:675, 2003.
- [12] R. Bergman and J. Swenson. Dynamics of supercooled water in confined geometry. *Nature*, 403:283, 2000.
- [13] S. N. Bhat, A. Sharma, and S. V. Bhat. Vitrification and glass transition of water: insights from spin probe ESR. *Phys. Rev. Lett.*, 95:235702, 2005.
- [14] T. Blochowicz. *Broadband Dielectric Spectroscopy in Neat and Binary Molecular Glass Formers; Frequency and Time Domain Spectroscopy, Non-Resonant Spectral Hole Burning*. Dissertation, Universität Bayreuth, 2003.
- [15] T. Blochowicz, A. Kudlik, S. Benkhof, J. Senker, E. Rössler, and G. Hinze. The spectral density in simple organic glass formers: Comparison of dielectric and spin-lattice relaxation. *J. Chem. Phys.*, 110:12011, 1999.

-
- [16] N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption. *Phys. Rev.*, 73:679, 1948.
- [17] M. Bloom, J. H. Davis, and M. I. Vali. Spectral distortion effects due to finite pulse width in deuterium nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Can. J. Phys.*, 58:1510, 1980.
- [18] A. Boersma, J. van Turnhout, and M. Wübbenhorst. Dielectric characterization of a thermotropic liquid crystalline copolyesteramide: 1. Relaxation peak assignment. *Macromolecules*, 31:7453, 1998.
- [19] R. Böhmer, G. Diezemann, G. Hinze, and E. Rössler. Dynamics of supercooled liquids and glassy solids. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spec.*, 39:191, 2001.
- [20] R. Böhmer and G. Hinze. Reorientations in supercooled glycerol studied by two-dimensional time-domain deuteron nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 109:241, 1998.
- [21] C. J. F. Böttcher and P. Bordewijk. *Theorie of Electric Polarization, Vol. 2: Dielectrics in Time-Dependent Fields*. Elsevier, 1980.
- [22] J.-P. Bouchaud, L. Cugliandolo, J. Kurchan, and M. Mezard. Mode-coupling approximations, glass theory and disordered systems. *Physica A*, 226:243, 1996.
- [23] D. T. Bowron, J. L. Finney, A. Hallbrucker, I. Kohl, T. Loerting, E. Mayer, and A. K. Soper. The local and intermediate range structures of the five amorphous ices at 80 K and ambient pressure: A Faber-Ziman and Bhatia-Thornton analysis. *J. Chem. Phys.*, 125:194502, 2006.
- [24] M. Brodrecht, E. Klotz, C. Lederle, H. Breitzke, B. Stühn, M. Vogel, and G. Buntkowsky. A combined solid-state NMR, dielectric spectroscopy and calorimetric study of water in lowly hydrated MCM-41 samples. *Z. Phys. Chem.*, 232:1003, 2018.
- [25] E. F. Burton and W. F. Oliver. X-ray diffraction patterns of ice. *Nature*, 135:505, 1935.
- [26] R. Busselez, R. Lefort, Q. Ji, F. Affouard, and D. Morineau. Molecular dynamics simulation of nanoconfined glycerol. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11:11127, 2009.
- [27] P. T. Callaghan. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*. Clarendon Press, Oxford, 1991.
- [28] S. Capaccioli, K. L. Ngai, S. Ancherbak, M. Bertoldo, G. Ciampalini, M. Thayyi Shahin, and L.-M. Wang. The JG β -relaxation in water and impact on the dynamics of aqueous mixtures and hydrated biomolecules. *J. Chem. Phys.*, 151:034504, 2019.
- [29] J. Caro, S. Hocevar, J. Kärger, and L. Riekert. Intracrystalline self-diffusion of H₂O and CH₄ in ZSM-5 zeolites. *Zeolites*, 6:213, 1986.

-
- [30] A. Cavagna. Supercooled liquids for pedestrians. *Phys. Rep.*, 476:51, 2009.
- [31] S. Cervený, F. Mallamace, J. Swenson, M. Vogel, and L. Xu. Confined water as model of supercooled water. *Chem. Rev.*, 116:7608, 2016.
- [32] S. Cervený, G. A. Schwartz, A. Alegria, R. Bergman, and J. Swenson. Water dynamics in n-propylene glycol aqueous solutions. *J. Chem. Phys.*, 124:194501, 2006.
- [33] S. Cervený, G. A. Schwartz, R. Bergman, and J. Swenson. Glass transition and relaxation processes in supercooled water. *Phys. Rev. Lett.*, 93:245702, 2004.
- [34] S. Cervený and J. Swenson. Water dynamics in the hydration shells of biological and non-biological polymers. *J. Chem. Phys.*, 150:234904, 2019.
- [35] I. Chang and H. Sillescu. Heterogeneity at the glass transition: Translational and rotational self-diffusion. *J. Phys. Chem. B*, 101:8794, 1997.
- [36] I. Changa, F. Fujara, B. Geil, G. Hinze, H. Sillescu, and A. Tölle. New perspectives of NMR in ultrahigh static magnetic field gradients. *J. Non-Cryst. Solids*, 172:674, 1994.
- [37] M. F. Chaplin. Water: its importance to life. *Biochem. Mol. Biol. Educ.*, 29:54, 2001.
- [38] S.-H. Chen, L. Liu, E. Fratini, P. Baglioni, A. Faraone, and E. Mamontov. Observation of fragile-to-strong dynamic crossover in protein hydration water. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 103:9012, 2006.
- [39] U. Ciesla and F. Schüth. Ordered mesoporous materials. *J. Phys. Chem. B*, 27:131, 1999.
- [40] I. Combarro-Palacios. *Dynamics of biological and non-biological aqueous solutions – Evidence of coupling between the motions of water and solutes*. Dissertation, Universidad del País Vasco, 2017.
- [41] I. Combarro-Palacios, S. Cervený, and J. Swenson. Evidence of coupling between the motions of water and peptides. *J. Phys. Chem. Lett.*, 7:4093, 2016.
- [42] I. Combarro-Palacios, C. Olsson, C. S. Kamma-Lorger, J. Swenson, and S. Cervený. Motions of water and solutes—slaving versus plasticization phenomena. *J. Chem. Phys.*, 150:124902, 2019.
- [43] D. W. Davidson. Dielectric relaxation in liquids: I. The representation of relaxation behavior. *Can. J. Chem.*, 39:571, 1961.
- [44] P. G. Debenedetti. Supercooled and glassy water. *J. Phys.: Condens. Matter*, 15:R1669, 2003.
- [45] P. Demontis, J. Gulín-González, M. Masia, M. Sant, and G. B. Suffritti. The interplay between dynamic heterogeneities and structure of bulk liquid water: A molecular dynamics simulation study. *J. Chem. Phys.*, 142:244507, 2015.

-
- [46] D. Demuth, M. Sattig, E. Steinrücken, M. Weigler, and M. Vogel. ^2H NMR studies on the dynamics of pure and mixed hydrogen-bonded liquids in confinement. *Z. Phys. Chem.*, 232:1059, 2018.
- [47] Z. Dendzik, K. Górny, and Z. Gburski. Cooperative dipolar relaxation of a glycerol molecular cluster in nanoscale confinement—a computer simulation study. *J. Phys.: Condens. Matter*, 21:425101, 2009.
- [48] J. Deschamps, F. Audonnet, N. Brodie-Linder, M. Schoeffel, and C. Alba-Simionesco. A thermodynamic limit of the melting/freezing processes of water under strongly hydrophobic nanoscopic confinement. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12:1440, 2010.
- [49] G. Diezemann, R. Böhmer, G. Hinze, and H. Sillescu. Reorientational dynamics in simple supercooled liquids. *J. Non-Cryst. Solids*, 235:121, 1998.
- [50] W. Doster. Comment on “puzzle of the protein dynamical transition”. *J. Phys. Chem. B*, 116:6066, 2012.
- [51] W. Doster, S. Busch, A. M. Gaspar, M. S. Appavou, J. Wuttke, and H. Scheer. Dynamical transition of protein-hydration water. *Phys. Rev. Lett.*, 104:098101, 2010.
- [52] W. Doster and M. Settles. Protein–water displacement distributions. *BBA-Proteins Proteom.*, 1749:173, 2005.
- [53] K. Elamin, H. Jansson, S. Kittaka, and J. Swenson. Different behavior of water in confined solution of high and low solute concentrations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15:18437, 2013.
- [54] A. Faraone, L. Liu, C.-Y. Mou, C.-W. Yen, and S.-H. Chen. Fragile-to-strong liquid transition in deeply supercooled confined water. *J. Chem. Phys.*, 121:10843, 2004.
- [55] P. W. Fenimore, H. Frauenfelder, B. H. McMahon, and R. D. Young. Bulk-solvent and hydration-shell fluctuations, similar to α - and β -fluctuations in glasses, control protein motions and functions. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 101(40):14408, 2004.
- [56] J. L. Finney, A. Hallbrucker, I. Kohl, A. K. Soper, and D. T. Bowron. Structures of high and low density amorphous ice by neutron diffraction. *Phys. Rev. Lett.*, 88:225503, 2002.
- [57] G. Fleischer and F. Fujara. NMR as a generalized incoherent scattering experiment. In B. Blümich, editor, *Solid-State NMR I Methods*, volume 30, page 159. Springer Berlin Heidelberg, 1994.
- [58] N. H. Fletcher. Size effect in heterogeneous nucleation. *J. Chem. Phys.*, 29:572, 1958.

-
- [59] M. Fomina, G. Schirò, and A. Cupane. Hydration dependence of myoglobin dynamics studied with elastic neutron scattering, differential scanning calorimetry and broadband dielectric spectroscopy. *Biophys. Chem.*, 185:25, 2014.
- [60] F. Fujara, B. Geil, H. Sillescu, and G. Fleischer. Translational and rotational diffusion in supercooled orthoterphenyl close to the glass transition. *Z. Phys. B - Condensed Matter*, 88:195, 1992.
- [61] A. Gädke, M. Rosenstihl, C. Schmitt, H. Stork, and N. Nestle. DAMARIS—a flexible and open software platform for NMR spectrometer control. *Diffusion Fundamentals* 5, 5:1, 2007.
- [62] C. Gainaru, A. L. Agapov, V. Fuentes-Landete, K. Amann-Winkel, H. Nelson, K. W. Köster, A. I. Kolesnikov, V. N. Novikov, R. Richert, R. Böhmer, T. Loerting, and A. P. Sokolov. Anomalously large isotope effect in the glass transition of water. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 111:17402, 2014.
- [63] C. Gainaru, A. Fillmer, and R. Böhmer. Dielectric response of deeply supercooled hydration water in the connective proteins collagen and elastin. *J. Phys. Chem. B*, 113:12628, 2009.
- [64] A. Galarneau, H. Cambon, F. D. Renzo, and F. Fajula. True microporosity and surface area of mesoporous SBA-15 silicas as a function of synthesis temperature. *Langmuir*, 17:8328, 2011.
- [65] P. Gallo, K. Amann-Winkel, A. A. C. A. Angell, F. Caupin, C. Chakravarty, E. Lascaris, T. Loerting, A. Z. Panagiotopoulos, J. Russo, J. A. Sellberg, H. E. Stanley, H. Tanaka, C. Vega, L. Xu, L. Gunnar, and M. Pettersson. Water: A tale of two liquids. *Chem. Rev.*, 116:7463, 2016.
- [66] J. P. Garrahan and D. Chandler. Coarse-grained microscopic model of glass formers. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 100:9710, 2003.
- [67] R. Garrappa. Numerical evaluation of two and three parameter Mittag-Leffler functions. *Siam J. Numer. Anal.*, 53:1350, 2015.
- [68] A. Geiger and H. E. Stanley. Low-density patches in the hydrogen-bonded network of liquid water: Evidence from molecular dynamics computer simulations. *Phys. Rev. Lett.*, 49:1749, 1982.
- [69] B. Geil, T. M. Kirschgen, and F. Fujara. Mechanism of proton transport in hexagonal ice. *Phys. Rev. B*, 72:014304, 2005.
- [70] J. Geske, M. Harrach, L. Heckmann, R. Horstmann, F. Klameth, N. Müller, E. Pafong, T. Wohlfromm, B. Drossel, and M. Vogel. Molecular dynamics simulations of water, silica, and aqueous mixtures in bulk and confinement. *Z. Phys. Chem.*, 232:1187, 2018.
- [71] S. Gradmann, P. Medick, and E. A. Rössler. Glassy dynamics in nanoconfinement as revealed by ^{31}P NMR. *J. Phys. Chem. B*, 113:8443, 2009.

-
- [72] M. Grün, K. K. Unger, A. Matsumoto, and K. Tsutsumi. Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 27:207, 1999.
- [73] B. Grünberg, T. Emmler, E. Gedat, I. Shenderovich, G. H. Findenegg, H.-H. Limbach, and G. Buntkowsky. Hydrogen bonding of water confined in mesoporous silica MCM-41 and SBA-15 studied by ^1H solid-state NMR. *Chem. Eur. J.*, 10:5689, 2004.
- [74] A. Gutsze, W. Masierak, B. Geil, D. Kruk, H. Pahlke, and F. Fujara. On the problem of field-gradient NMR measurements of intracrystalline diffusion in small crystallites—Water in NaA zeolites as an example. *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 28:244, 2005.
- [75] S. S. H. Suga. Frozen-in states of orientational and positional disorder in molecular solids. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 69:221, 1980.
- [76] P. J. Haines and F. W. Wilburn. *Differential thermal analysis and differential scanning calorimetry*. In: *Thermal Methods of Analysis*. Springer, Dordrecht, 1995.
- [77] A. Hallbrucker, E. Mayer, and G. P. Johari. Glass-liquid transition and the enthalpy of devitrification of annealed vapor-deposited amorphous solid water: a comparison with hyperquenched glassy water. *J. Phys. Chem.*, 93(12):4986, 1989.
- [78] A. Hallbrucker, E. Mayer, and G. P. Johari. The heat capacity and glass transition of hyperquenched glassy water. *Phil. Mag. B*, 60:179, 1989.
- [79] Y. P. Handa and D. D. Klug. Heat capacity and glass transition behavior of amorphous ice. *J. Phys. Chem.*, 92:3323, 1988.
- [80] Y. P. Handa, D. D. Klug, and E. Whalley. Phase transitions of ice V and VI. *J. Phys. Colloques*, 48:C1–435, 1987.
- [81] J. Hansen and I. R. McDonald. *Theory of Simple Liquids, third ed.* Academic Press, London, 2006.
- [82] J. S. Hansen, A. Kisliuk, A. P. Sokolov, and C. Gainaru. Identification of structural relaxation in the dielectric response of water. *Phys. Rev. Lett.*, 116:237601, 2016.
- [83] E. H. Hardy, A. Zygar, M. D. Zeidler, M. Holz, and F. D. Sacher. Isotope effect on the translational and rotational motion in liquid water and ammonia. *J. Chem. Phys.*, 114:3174, 2001.
- [84] M. R. Harpham, B. M. Ladanyi, N. E. Levinger, and K. W. Herwig. Water motion in reverse micelles studied by quasielastic neutron scattering and molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.*, 121:7855, 2004.
- [85] S. Havriliak and S. Negami. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. *Polymer*, 8:161, 1967.

-
- [86] Y. Hayashi, A. Puzenko, and Y. Feldman. Slow and fast dynamics in glycerol-water mixtures. *J. Non-Cryst. Solids*, 352:4696, 2006.
- [87] J. Hedström, J. Swenson, R. Bergman, H. Jansson, and S. Kittaka. Does confined water exhibit a fragile-to-strong transition? *Eur. Phys. J. Special Topics*, 53:141, 2007.
- [88] C. R. Herbers, D. Sauer, and M. Vogel. ^2H NMR studies of glycerol dynamics in protein matrices. *J. Chem. Phys.*, 136:124511, 2012.
- [89] M. Holz, S. Heila, and A. Sacco. Temperature-dependent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration in accurate ^1H NMR PFG measurements. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2:4740, 2000.
- [90] G. Horvath and K. Kawazoe. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. *J. Chem. Eng. Jpn.*, 16:470, 1983.
- [91] D. I. Hoult and R. E. Richards. Critical factors in the design of sensitive high resolution nuclear magnetic resonance spectrometers. *Proc. R. Soc. (London)*, 344:311, 1975.
- [92] A. Huwe, F. Kremer, P. Behrens, and W. Schwieger. Molecular dynamics in confining space: From the single molecule to the liquid state. *Phys. Rev. Lett.*, 82:2338, 1999.
- [93] A. Huwe, F. Kremer, J. Kärger, P. Behrens, W. Schwieger, G. Ihlein, and O. W. F. Schüth. Molecular dynamics in zeolitic host systems. *J. Mol. Liq.*, 86:173, 2000.
- [94] ISO 15901-3:2007. Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption, analysis of micropores by gas adsorption.
- [95] K. Ito, C. T. Moynihan, and C. A. Angell. Thermodynamic determination of fragility in liquids and a fragile-to-strong liquid transition in water. *Nature*, 398:492, 1999.
- [96] C. L. Jackson and G. B. McKenna. The glass transition of organic liquids confined to small pores. *J. Non-Cryst. Solids*, 131:221, 1991.
- [97] C. L. Jackson and G. B. McKenna. Vitrification and crystallization of organic liquids confined to nanoscale pores. *J. Chem. Mater.*, 8:2128, 1996.
- [98] S. Jähnert, F. V. Chavez, G. E. Schaumann, A. Schreiber, M. Schönhoff, and G. H. Findenegg. Melting and freezing of water in cylindrical nanopores. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10:6039, 2008.
- [99] H. Jansson, R. Bergman, and J. Swenson. Relation between solvent and protein dynamics as studied by dielectric spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 109:24134, 2005.

-
- [100] H. Jansson and J. Swenson. The protein glass transition as measured by dielectric spectroscopy and differential scanning calorimetry. *BBA-Protein Proteom.*, 20:1804, 2010.
- [101] G. P. Johari. Liquid state of low-density pressure-amorphized ice above its T_g . *J. Phys. Chem. B*, 102:4711, 1998.
- [102] G. P. Johari. Does water need a new T_g ? *J. Chem. Phys.*, 116:8067, 2002.
- [103] G. P. Johari and M. Goldstein. Molecular mobility in simple glasses. *J. Phys. Chem.*, 74:2034, 1970.
- [104] G. P. Johari and M. Goldstein. Viscous liquids and the glass transition. ii. secondary relaxations in glasses of rigid molecules. *J. Chem. Phys.*, 53:2372, 1970.
- [105] G. P. Johari, A. Hallbrucker, and E. Mayer. The glass-liquid transition of hyperquenched water. *Nature*, 330:552, 1987.
- [106] W. Kauzmann. The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures. *Chem. Rev.*, 43:219, 1948.
- [107] S. Khodadadi, S. Pawlus, and A. P. Sokolov. Influence of hydration on protein dynamics: Combining dielectric and neutron scattering spectroscopy data. *J. Phys. Chem. B*, 112:14273, 2008.
- [108] J. M. Kim and R. Ryoo. Disintegration of mesoporous structures of MCM-41 and MCM-48 in water. *Bull. Kor. Chem. Soc.*, 17:66, 1996.
- [109] T. R. Kirkpatrick and D. Thirumalai. Dynamics of the structural glass transition and the p-spin—interaction spin-glass model. *Phys. Rev. Lett.*, 58:2091, 1987.
- [110] S. Kittaka, S. Ishimaru, M. Kuranishi, T. Matsuda, and T. Yamaguchi. Enthalpy and interfacial free energy changes of water capillary condensed in mesoporous silica, MCM-41 and SBA-15. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8:3223, 2006.
- [111] D. Kivelson, S. A. Kivelson, X.-L. Zhao, Z. Nussinov, and G. Tarjus. A thermodynamic theory of supercooled liquids. *Physica A*, 219:27, 1995.
- [112] F. Klameth and M. Vogel. Structure and dynamics of supercooled water in neutral confinements. *J. Chem. Phys.*, 138:134503, 2013.
- [113] E. Klotz. *Untersuchungen der Translationsdynamik von H_2O in MCM-41 mittels 1H -NMR*. Master-thesis, TU Darmstadt, 2016.
- [114] I. Kohl, L. Bachmann, E. Mayer, A. Hallbrucker, and T. Loerting. Glass transition in hyperquenched water? *Nature*, 435:7041, 2005.
- [115] R. Kohlrausch. Theorie des elektrischen Rückstandes in der Leidener Flasche. *Annalen der Physik*, 91:56, 1854.
- [116] L. Korson, W. Drost-Hansen, and F. J. Millero. Viscosity of water at various temperatures. *J. Phys. Chem.*, 731:34, 1969.

-
- [117] F. Kremer and A. Schönhals. *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer, 2003.
- [118] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 359:710, 1992.
- [119] D. Kruk, A. Herrmann, and E. A. Rössler. Field-cycling NMR relaxometry of viscous liquids and polymers. *Prog. Nucl. Mag. Res. Sp.*, 63:33, 2012.
- [120] A. Kudlik, S. Benkhof, T. Blochowicz, C. Tschirwitz, and E. Rössler. The dielectric response of simple organic glass formers. *J. Mol. Struct.*, 479:201, 1999.
- [121] J. Landers, G. Y. Gor, and A. V. Neimark. Density functional theory methods for characterization of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 437:3, 2013.
- [122] M. Lannert, A. Müller, E. Gouirand, V. Talluto, M. Rosenstihl, T. Walther, B. Stühn, T. Blochowicz, and M. Vogel. Glycerol in micellar confinement with tunable rigidity. *J. Chem. Phys.*, 145(23), 2016.
- [123] W. T. Laughlin and D. R. Uhlmann. Viscous flow in simple organic liquids. *J. Phys. Chem.*, 76:2317, 1972.
- [124] C. Lederle, M. Sattig, and M. Vogel. Effects of partial crystallization on the dynamics of water in mesoporous silica. *J. Phys. Chem. C*, 122:15427, 2018.
- [125] S. Lemke, P. H. Handle, L. J. Plaga, J. N. Stern, M. Seidl, V. Fuentes-Landete, K. Amann-Winkel, K. W. Köster, C. Gainaru, T. Loerting, and R. Böhmer. Relaxation dynamics and transformation kinetics of deeply supercooled water: Temperature, pressure, doping, and proton deuteron isotope effects. *J. Chem. Phys.*, 147:034506, 2017.
- [126] M. H. Levitt. *Spin Dynamics - Basics of Nuclear Magnetic Resonance*. Wiley, 2001.
- [127] G. Liu, Y. Li, and J. Jonas. Confined geometry effects on reorientational dynamics of molecular liquids in porous silica glasses. *J. Phys. Chem.*, 95:6892, 1991.
- [128] L. Liu, S.-H. Chen, A. Faraone, C.-W. Yen, and C.-Y. Mou. Pressure dependence of fragile-to-strong transition and a possible second critical point in supercooled confined water. *Phys. Rev. Lett.*, 95:117802, 2005.
- [129] T. Loerting, M. Bauer, I. Kohl, K. Watschinger, K. Winkel, and E. Mayer. Cryoflotation: Densities of amorphous and crystalline ices. *J. Phys. Chem. B*, 115:14167, 2011.
- [130] T. Loerting, V. Fuentes-Landete, P. H. Handle, M. Seidl, K. Amann-Winkel, C. Gainaru, and R. Böhmer. The glass transition in high-density amorphous ice. *J. Non. Cryst. Solids*, 407:423, 2015.

-
- [131] T. Loerting, W. Schustereder, K. Winkel, C. G. Salzmann, I. Kohl, and E. Mayer. Water polyamorphism: Reversibility and (dis)continuity. *Phys. Rev. Lett.*, 96:025702, 2006.
- [132] J. R. Long, B. Q. Sun, A. Bowen, and R. G. Griffin. Molecular dynamics and magic angle spinning NMR. *J. Am. Chem. Soc.*, 116:11950, 1994.
- [133] F. Löw. *Untersuchungen zur molekularen Dynamik in amorphem Eis*. Dissertation, TU Darmstadt, 2012.
- [134] P. Lunkenheimer, U. Schneider, R. Brand, and A. Loid. Glassy dynamics. *Contemp. Phys.*, 41:15, 2000.
- [135] S. A. Lusceac, C. Gainaru, D. A. Ratzke, M. F. Graf, and M. Vogel. Secondary water relaxation in a water/dimethyl sulfoxide mixture revealed by deuterium nuclear magnetic resonance and dielectric spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 115:11588, 2011.
- [136] S. A. Lusceac, C. R. Herbers, and M. R. Vogel. ^2H and ^{13}C NMR studies on the temperature-dependent water and protein dynamics in hydrated elastin, myoglobin and collagen. *BBA-Proteins Proteom.*, 1804:41, 2010.
- [137] S. A. Lusceac, C. Koplin, P. Medick, M. Vogel, N. Brodie-Linder, C. LeQuellerc, C. Alba-Simionesco, and E. A. Rössler. Type A versus type B glass formers: NMR relaxation in bulk and confining geometry. *J. Phys. Chem. B*, 108:16601, 2004.
- [138] D. R. MacFarlane and C. A. Angell. Glass transition for amorphous solid water. *J. Phys. Chem.*, 884:759, 1984.
- [139] S. Magazù, F. Migliardo, and A. Benedetto. Puzzle of protein dynamical transition. *J. Phys. Chem. B*, 115:7736, 2011.
- [140] F. Mallamace, C. Branca, C. Corsaro, N. Leone, J. Spooren, H. E. Stanley, and S.-H. Chen. Dynamical crossover and breakdown of the stokes-einstein relation in confined water and in methanol-diluted bulk water. *J. Phys. Chem. B*, 114:1870, 2010.
- [141] F. Mallamace, M. Broccio, C. Corsaro, A. Faraone, L. Liu, C.-Y. Mou, and S.-H. Chen. Dynamical properties of confined supercooled water: an NMR study. *J. Phys.: Condens. Matter*, 18:2285, 2006.
- [142] F. Mallamace, M. Broccio, C. Corsaro, A. Faraone, U. Wanderlingh, L. Liu, C.-Y. Mou, and S.-H. Chen. The fragile-to-strong dynamic crossover transition in confined water: nuclear magnetic resonance results. *J. Chem. Phys.*, 124:161102, 2006.
- [143] F. Mallamace, C. Corsaro, D. Mallamace, C. Vasic, and H. E. Stanley. The thermodynamical response functions and the origin of the anomalous behavior of liquid water. *Faraday Discuss.*, 167:95, 2013.

-
- [144] F. Mallamace, J. C. Earnshaw, N. Micali, S. Trusso, and C. Vasi. Dynamics of water confined in non-ionic amphiphiles supramolecular structures. *Physica A*, 231:207, 1996.
- [145] E. Mamontov. Observation of fragile-to-strong liquid transition in surface water in CeO₂. *Chem. Phys. Lett.*, 123:171101, 2005.
- [146] E. Mayer. New method for vitrifying water and other liquids by rapid cooling of their aerosols. *J. Appl. Phys.*, 58:663, 1985.
- [147] P. Medick, T. Blochowicz, M. Vogel, and E. Rössler. Comparing the dynamical heterogeneities in binary glass formers and in a glass former embedded in a zeolite – a ²H NMR study. *J. Non-Cryst. Solids*, 307:565, 2002.
- [148] O. Mishima. Reversible first-order transition between two h₂O amorphs at 0.2 GPa and 135 K. *J. Chem. Phys.*, 100:5910, 1994.
- [149] O. Mishima, L. D. Calvert, and E. Whalley. ‘melting ice’ I at 77 K and 10 kbar: a new method of making amorphous solids. *Nature*, 310:393, 1984.
- [150] F. Mizuno, J.-P. Belieres, N. Kuwata, A. Pradel, M. Ribes, and C. A. Angell. Highly decoupled ionic and protonic solid electrolyte systems, in relation to other relaxing systems and their energy landscapes. *J. Non-Cryst. Solids*, 352:5147, 2006.
- [151] M. Monasterio, H. Jansson, J. J. Gaitero, S. J. S. Dolado J, and S. Cervený. Properties of hydration water and its role in protein dynamics. *J. Chem. Phys.*, 139:164714, 2013.
- [152] P. Mondal, P. Lunkenheimer, and A. Loidl. Dielectric relaxation, ac and dc conductivities in the fullerenes C₆₀ and C₇₀. *Z. Phys. B*, 99:527, 1995.
- [153] K. Morishige and K. Kawano. Freezing and melting of water in a single cylindrical pore: The pore size dependence of freezing and melting behavior. *J. Phys. Chem.*, 110:4867, 1999.
- [154] A. Nasedkin, S. Cervený, and J. Swenson. Molecular insights into dipole relaxation processes in water-lysine mixtures. *J. Phys. Chem. B*, 123:6056, 2019.
- [155] K. L. Ngai. Dynamic and thermodynamic properties of glass-forming substances. *J. Non-Cryst. Solids*, 275:7, 2000.
- [156] K. L. Ngai and S. Capaccioli. Relation between the activation energy of the johari-goldstein β relaxation and T_g of glass formers. *Phys. Rev. E*, 69:031501, 2004.
- [157] K. L. Ngai, S. Capaccioli, and N. Shinyashiki. The protein “glass” transition and the role of the solvent. *J. Phys. Chem. B*, 112:3826, 2008.
- [158] K. L. Ngai and K. Y. Tsang. A thermodynamic theory of supercooled liquids. *Phys. Rev. E*, 60:4511, 1999.

-
- [159] V. N. Novikov and A. P. Sokolov. Quantum effects in dynamics of water and other liquids of light molecules. *Eur. Phys. J. E*, 40:57, 2017.
- [160] H. E. S. O. Mishima. The relationship between liquid, supercooled and glassy water. *Nature*, 396:329, 1998.
- [161] M. Oguni, Y. Kanke, A. Nagoe, and S. Namba. Calorimetric study of water's glass transition in nanoscale confinement, suggesting a value of 210 K for bulk water. *J. Phys. Chem. B*, 115:14023, 2011.
- [162] W. Ostwald. Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper. *ZPC*, 22:289, 1897.
- [163] H. Pahlke, S. A. Lusceac, B. Geil, and F. Fujara. NMR study of local and long range dynamics of adsorbed water in zeolite NaY(Br). *Z. Phys. Chem.*, 226:1093, 2012.
- [164] S. Pawlus, S. Khodadadi, and A. P. Sokolov. Conductivity in hydrated proteins: No signs of the fragile-to-strong crossover. *Phys. Rev. Lett.*, 100:108103, 2008.
- [165] F. Perakis, K. Amann-Winkel, F. Lehmkuhler, M. Sprung, D. Mariedahl, J. A. Sellberg, H. Pathak, A. Späh, F. Cavalca, D. Schlesinger, A. Ricci, A. Jain, B. Massani, F. Aubree, C. J. Benmore, T. Loerting, G. Grübel, L. G. M. Pettersson, and A. Nilsson. Diffusive dynamics during the high-to-low density transition in amorphous ice. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 114:8193, 2017.
- [166] L. J. C. Peschier, J. A. Bouwstra, J. de Bleyser, H. E. Junginger, and J. C. Leyte. Cross-relaxation effects in pulsed-field-gradient stimulated-echo measurements on water in a macromolecular matrix. *J. Magn. Reson. B*, 110:150, 1996.
- [167] P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, and H. E. Stanley. Phase behaviour of metastable water. *Nature*, 360:324, 1992.
- [168] I. Popov, A. Greenbaum, A. P. Sokolov, and Y. Feldman. The puzzling first-order phase transition in water-glycerol mixtures. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17:18063, 2015.
- [169] W. S. Price, H. Ide, and Y. Arata. Self-diffusion of supercooled water to 238 K using PGSE NMR diffusion measurements. *J. Phys. Chem.*, 103:448, 1999.
- [170] F. X. Prielmeier, E. W. Lang, R. Speedy, and H.-D. Ludemann. Diffusion in supercooled water to 300 MPa. *Phys. Rev. Lett.*, 59:1128, 1987.
- [171] T. R. Prisk, M. Tyagi, and P. E. Sokol. Dynamics of small-molecule glass formers confined in nanopores. *J. Chem. Phys.*, 134:114506, 2011.
- [172] C. L. Quellec, G. Dosseh, F. Audonnet, N. Brodie-Linder, C. Alba-Simionesco, W. Häussler, and B. Frick. Influence of surface interactions on the dynamics of the glass former ortho-terphenyl confined in nanoporous silica. *Eur. Phys. J. Special Topics*, 141:11, 2007.

-
- [173] J. Qvist, C. Mattea, E. P. Sunde, and B. Halle. Rotational dynamics in supercooled water from nuclear spin relaxation and molecular simulations. *J. Chem. Phys.*, 136:204505, 2012.
- [174] P. I. Ravikovitch, S. C. O'Domhnaill, A. V. Neimark, F. Schuth, and K. K. Unger. Capillary hysteresis in nanopores: theoretical and experimental studies of nitrogen adsorption on MCM-41. *Langmuir*, 11:4765, 1995.
- [175] R. Richert. Dynamics of nanoconfined supercooled liquids. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 62:65, 2011.
- [176] M. Rosenstihl, K. Kämpf, F. Klameth, M. Sattig, and M. Vogel. Dynamics of interfacial water. *J. Non-Cryst. Solids*, 407:449, 2015.
- [177] M. Rosenstihl and M. Vogel. Static and pulsed field gradient nuclear magnetic resonance studies of water diffusion in protein matrices. *J. Chem. Phys.*, 135:164503, 2011.
- [178] N. Roussanova, M. A. Alam, S. Townrow, D. Kilburn, P. E. Sokol, R. Guillet-Nicolas, and F. Kleitz. A nano-scale free volume perspective on the glass transition of supercooled water in confinement. *New J. Phys.*, 16:103030, 2014.
- [179] D. Sappelt and J. Jackle. The cooperativity length in models for the glass transition. *J. Phys. A*, 26:7325, 1993.
- [180] S. Sastry, P. G. Debenedetti, F. Sciortino, and H. E. Stanley. Singularity-free interpretation of the thermodynamics of supercooled water. *Phys. Rev. E*, 53:6144, 1996.
- [181] M. Sattig. *Dynamics of water and aqueous solutions in geometrical confinement*. Dissertation, TU Darmstadt, 2016.
- [182] M. Sattig, S. Reutter, F. Fujara, M. Werner, G. Buntkowsky, and M. Vogel. NMR studies on the temperature-dependent dynamics of confined water. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16:19229, 2014.
- [183] M. Sattig and M. Vogel. Dynamic crossovers and stepwise solidification of confined water: A ^2H NMR study. *J. Phys. Chem. Lett.*, 5:174, 2014.
- [184] K. Schmidt-Rohr and H. W. Spiess. *Multidimensional solid-state NMR and polymers*. Academic Press, 1994.
- [185] B. Schmidtke, N. Petzold, R. Kahlau, and E. A. Rössler. Reorientational dynamics in molecular liquids as revealed by dynamic light scattering: From boiling point to glass transition temperature. *J. Chem. Phys.*, 139:084504, 2013.
- [186] W. Schnauss, F. Fujara, and H. Sillescu. The molecular dynamics around the glass transition and in the glassy state of molecular organic systems: A ^2H -nuclear magnetic resonance (NMR) study. *J. Chem. Phys.*, 97:1378, 1992.

-
- [187] S. Schneider and M. Vogel. NMR studies on the coupling of ion and water dynamics on various time and length scales in glass-forming LiCl aqueous solutions. *J. Chem. Phys.*, 149:104501, 2018.
- [188] U. Schneider, R. Brand, P. Lunkenheimer, and A. Loidl. Excess wing in the dielectric loss of glass formers: A Johari-Goldstein β relaxation? *Phys. Rev. Lett.*, 84:5560, 2000.
- [189] S. Schoner. *Lokale und Langreichweitige Dynamik von Wasser in verschiedenen Confinements anhand von ^1H - und ^2H -NMR*. Master-thesis, TU Darmstadt, 2019.
- [190] M. Seidl, M. S. Elsaesser, K. Winkel, G. Zifferer, E. Mayer, and T. Loerting. Volumetric study consistent with a glass-to-liquid transition in amorphous ices under pressure. *Phys. Rev. B*, 83:100201, 2011.
- [191] J. A. Sellberg, C. Huang, T. A. McQueen, N. D. Loh, H. Laksmono, D. Schlesinger, R. G. Sierra, D. Nordlund, C. Y. Hampton, D. Starodub, D. P. DePonte, M. Beye, C. Chen, A. V. Martin, A. Barty, K. T. Wikfeldt, T. M. Weiss, C. Caronna, J. Feldkamp, L. B. Skinner, M. M. Seibert, M. Messerschmidt, G. J. Williams, S. Boutet, L. G. M. Pettersson, M. J. Bogan, and A. Nilsson. Ultrafast X-ray probing of water structure below the homogeneous ice nucleation temperature. *Nature*, 510:381, 2014.
- [192] J. J. Shephard and C. G. Salzmann. Molecular reorientation dynamics govern the glass transitions of the amorphous ices. *J. Phys. Chem. Lett.*, 7:2281, 2016.
- [193] N. Shinyashiki, W. Yamamoto, A. Yokoyama, T. Yoshinari, S. Yagihara, R. Kita, K. L. Ngai, and S. Capaccioli. Glass transitions in aqueous solutions of protein (bovine serum albumin). *J. Phys. Chem. B*, 113:14448, 2009.
- [194] J. Sjöström, J. Swenson, R. Bergman, and S. Kittaka. Investigating hydration dependence of dynamics of confined water: Monolayer, hydration water and Maxwell-Wagner processes. *J. Chem. Phys.*, 128:154503, 2008.
- [195] C. P. Slichter. *Principles of Magnetic Resonance*. Springer, Berlin, 1990.
- [196] R. S. Smith and B. D. Kay. The existence of supercooled liquid water at 150 K. *Nature*, 398:788, 1999.
- [197] A. K. Soper. Radical re-appraisal of water structure in hydrophilic confinement. *Chem. Phys. Lett.*, 590:1, 2013.
- [198] R. J. Speedy. Stability-limit conjecture. An interpretation of the properties of water. *J. Phys. Chem.*, 86:982, 1982.
- [199] R. J. Speedy and C. A. Angell. Isothermal compressibility of supercooled water and evidence for a thermodynamic singularity at -45°C . *J. Chem. Phys.*, 65:851, 1976.
- [200] T. L. Spehr, B. Frick, M. Zamponi, and B. Stühn. Dynamics of water confined to reverse AOT micelles. *Soft Matter*, 7:5745, 2011.

-
- [201] H. W. Spiess. Deuteron NMR methods for studying molecular order and motion in solid polymers and liquid crystalline polymers. *Pure & Appl. Chem.*, 1617:57, 1985.
- [202] F. Stallmach, A. Gräser, J. Kärger, C. Krause, M. Jeschke, U. Oberhagemann, and S. Spange. Pulsed field gradient NMR studies of diffusion in MCM-41 mesoporous solids. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 44:745, 2001.
- [203] F. Stallmach, J. Kärger, C. Krause, M. Jeschke, and U. Oberhagemann. Evidence of anisotropic self-diffusion of guest molecules in nanoporous materials of MCM-41 type. *J. Am. Chem. Soc.*, 122:9237, 2000.
- [204] H. E. Stanley, P. Kumar, L. Xu, Z. Yan, M. G. Mazza, S. V. Buldyrev, S.-H. Chen, and F. Mallamace. The puzzling unsolved mysteries of liquid water: Some recent progress. *Physica A*, 386:729, 2007.
- [205] H. E. Stanley and J. Teixeira. Interpretation of the unusual behavior of H₂O and D₂O at low temperatures: Tests of a percolation model. *J. Chem. Phys.*, 73:3404, 1980.
- [206] F. W. Starr, C. A. Angell, and H. E. Stanley. Prediction of entropy and dynamic properties of water below the homogeneous nucleation temperature. *Physica A*, 323:51, 2003.
- [207] J. Swenson. Possible relations between supercooled and glassy confined water and amorphous bulk ice. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20:30095, 2018.
- [208] J. Swenson and S. Cervený. Dynamics of deeply supercooled interfacial water. *J. Phys.: Condens. Matter*, 27:033102, 2015.
- [209] J. Swenson, H. Jansson, and R. Bergman. Relaxation processes in supercooled confined water and implications for protein dynamics. *Phys. Rev. Lett.*, 96:247802, 2006.
- [210] J. Swenson, H. Jansson, J. Hedström, and R. Bergman. Properties of hydration water and its role in protein dynamics. *J. Phys.: Condens. Matter*, 19:205109, 2007.
- [211] J. Swenson, G. A. Schwartz, R. Bergman, and W. S. Howells. Dynamics of propylene glycol and its oligomers confined in clay. *Eur. Phys. J.*, 12:179, 2003.
- [212] J. Teixeira and M. C. Bellissent-Funel. Dynamics of water studied by neutron scattering. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2:105, 1990.
- [213] M. Thommes and K. A. Cychosz. Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges. *Adsorption*, 20:233, 2014.
- [214] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and K. S. W. Sing. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC technical report). *Pure Appl. Chem.*, 87:1051, 2015.

-
- [215] E. Tombari and G. P. Johari. On the state of water in 2.4 nm cylindrical pores of MCM from dynamic and normal specific heat studies. *J. Chem. Phys.*, 139:064507, 2013.
- [216] R. Torre, P. Bartolini, and R. Righini. Structural relaxation in supercooled water by time-resolved spectroscopy. *Nature*, 428:296, 2004.
- [217] V. Velikov, S. Borick, and C. A. Angell. The glass transition of water, based on hyperquenching experiments. *Science*, 294:2335, 2001.
- [218] M. Vogel. *²H-NMR-Untersuchung der Sekundärrelaxation in organischen Glasbildnern*. Dissertation, Universität Bayreuth, 2000.
- [219] M. Vogel. Origins of apparent fragile-to-strong transitions of protein hydration waters. *Phys. Rev. Lett.*, 101:225701, 2008.
- [220] M. Vogel. NMR studies on simple liquids in confinement. *Eur. Phys. J. Special Topics*, 189:47, 2010.
- [221] M. Vogel and E. Rössler. Slow β process in simple organic glass formers studied by one- and two-dimensional ²H nuclear magnetic resonance. I. *J. Chem. Phys.*, 114:5802, 2001.
- [222] H. Wagner and R. Richert. Equilibrium and non-equilibrium type β -relaxations: d-sorbitol versus o-terphenyl. *J. Phys. Chem. B*, 103:4071, 1999.
- [223] M. Weigler, M. Brodrecht, G. Buntkowsky, and M. Vogel. Reorientation of deeply cooled water in mesoporous silica: NMR studies of the pore-size dependence. *J. Phys. Chem. B*, 123:2123, 2019.
- [224] P. Wieth and M. Vogel. Dynamical and structural properties of monohydroxy alcohols exhibiting a Debye process. *J. Chem. Phys.*, 140:144507, 2014.
- [225] G. Williams and D. C. Watts. Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function. *Trans. Faraday Soc.*, 66:80, 1970.
- [226] K. Winkel, M. S. Elsaesser, E. Mayer, and T. Loerting. Amorphous ice: Stepwise formation of very-high-density amorphous ice from low-density amorphous ice at 125 K. *J. Chem. Phys.*, 128:044510, 2008.
- [227] K. Winkel, E. Mayer, and T. Loerting. Equilibrated high-density amorphous ice and its first-order transition to the low-density form. *J. Phys. Chem. B*, 115:14141, 2011.
- [228] M. Wübbenhorst and J. van Turnhout. Conduction-free dielectric loss $\partial \epsilon / \partial \ln f$ - a powerful tool for the analysis of strong (ion) conducting dielectric materials. *Dielectrics Newsl.*, 2000.

-
- [229] L. Xu, P. Kumar, S. V. Buldyrev, S.-H. Chen, P. H. Poole, F. Sciortino, and H. E. Stanley. Relation between the widom line and the dynamic crossover in systems with a liquid–liquid phase transition. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 102:16558, 2005.
- [230] Y. Yao, V. Fella, W. Huang, K. A. I. Zhang, K. Landfester, H.-J. Butt, M. Vogel, and G. Floudas. Crystallization and dynamics of water confined in model mesoporous silica particles: Two ice nuclei and two fractions of water. *Langmuir*, 35:5890, 2019.
- [231] Y. Z. Yue and C. A. Angell. Clarifying the glass-transition behaviour of water by comparison with hyperquenched inorganic glasses. *Nature*, 427:717, 2004.
- [232] J. M. Zanotti, M. C. Bellissent-Funel, and S. H. Chen. Relaxational dynamics of supercooled water in porous glass. *Phys. Rev. E*, 59:3084, 1999.
- [233] J. Zhang, G. Liu, and J. Jonas. Effects of confinement on the glass transition temperature of molecular liquids. *J. Phys. Chem.*, 96:3478, 1992.
- [234] Y. Zhang, M. Lagi, F. Ridi, E. Fratini, P. Baglioni, E. Mamontov, and S. H. Chen. Observation of dynamic crossover and dynamic heterogeneity in hydration water confined in aged cement paste. *J. Phys.: Condens. Matter*, 20:502101, 2008.
- [235] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 Angstrom pores. *Science*, 279:548, 1998.
- [236] B. V. Zheleznyi. Density of supercooled water. *Russ. J. Phys. Chem.*, 43:1311, 1969.

eigene Publikationen

- [1] L. B. Gulina, M. Schäfer, A. F. Privalov, V. P. Tolstoy and I. V. Murin. Synthesis of LaF₃ nanosheets with high fluorine mobility investigated by NMR relaxometry and diffusometry. *J. Chem. Phys.*, 143:234702, 2015
- [2] L. B. Gulina, M. Schäfer, A. F. Privalov, V. P. Tolstoy, I. V. Murin and M. Vogel. Synthesis and NMR investigation of 2D nanocrystals of the LaF₃ doped by SrF₂. *J. Fluor. Chem.*, 188:185, 2016
- [3] D. Demuth, M. Sattig, E. Steinrücken, M. Weigler and M. Vogel. ²H NMR Studies on the Dynamics of Pure and Mixed Hydrogen-Bonded Liquids in Confinement. *Z. Phys. Chem.*, 232:1059, 2018
- [4] M. Weigler, M. Brodrecht, H. Breitzke, F. Dietrich, M. Sattig, G. Buntkowsky and M. Vogel. ²H NMR Studies on Water Dynamics in Functionalized Mesoporous Silica. *Z. Phys. Chem.*, 232:1041, 2018
- [5] L. B. Gulina, M. Schikora, A. F. Privalov, M. Weigler, V. P. Tolstoy, I. V. Murin and M. Vogel. Influence of Morphology of LaF₃ Nano-crystals on Fluorine Dynamics Studied by NMR Diffusometry. *Appl. Magn. Reson.*, 50:579, 2019
- [6] A. Vyalikh, M. Schikora, K. P. Seipel, M. Weigler, M. Zschornak, F. Meutzner, W. Münchgesang, T. Nestler, V. Vizgalov, D. Itkis, A. F. Privalov, M. Vogel and D. C. Meyera. NMR studies of Li mobility in NASICON-type glass-ceramic ionic conductors with optimized microstructure. *J. Mater. Chem. A*, 7:13968, 2019
- [7] M. Weigler, M. Brodrecht, G. Buntkowsky and M. Vogel. Reorientation of Deeply Cooled Water in Mesoporous Silica: NMR Studies of the Pore-Size Dependence. *Phys. Chem. B*, 123:2123, 2019
- [8] E. Galitskaya, A. Privalov, M. Weigler, M. Vogel, A. Kashin, M. Ryzhkin and V. Sinit-syn. NMR diffusion studies of proton-exchange membranes in wide temperature range. *J. Mem. Sci.*, 596:117691, 2020
- [9] L. B. Gulina, M. Weigler, A. F. Privalov, I. A. Kasatkin, P. B. Groszewicz, I. V. Murin, V. P. Tolstoy and M. Vogel. Morphological and dynamical evolution of lanthanum fluoride 2D nanocrystals at thermal treatment. *Solid State Ion.*, 352:115354, 2020
- [10] M. Weigler, I. Combarro-Palacios, S. Cervený and M. Vogel. On the microscopic origins of relaxation processes in aqueous peptide solutions undergoing a glass transition. *J. Chem. Phys.*, 152:000000, akzeptiert 2020, DOI: 10.1063/5.0010312
- [11] M. Weigler, E. Winter, B. Kresse, M. Brodrecht, G. Buntkowsky and M. Vogel. Static Field Gradient NMR Studies of Water Diffusion in Mesoporous Silica. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, akzeptiert 2020, DOI: 10.1039/d0cp01290d
- [12] M. Reuhl, M. Weigler, M. Brodrecht, G. Buntkowsky and M. Vogel. Nuclear Magnetic Resonance and Broadband Dielectric Spectroscopy Studies on the Dynamics of Ethylene Glycol in Mesoporous Silica. *J. Phys. Chem. C*, eingereicht 2020

Lebenslauf

- | | |
|-------------------|--|
| seit 11/2014 | Promotion
Technische Universität Darmstadt |
| 04/2014 – 10/2014 | wissenschaftliche Hilfskraft
Technische Universität Darmstadt
Forschung an Ionenleitung in nanostrukturierten Festkörpern |
| 10/2002 – 04/2014 | Diplomstudium der Physik (Abschlussnote: sehr gut)
Technische Universität Darmstadt
Diplomarbeit: „ ¹ H-Diffusion in Nafion dotiert mit chemisch funktionalisierten Fulleren C ₆₀ -Nanomaterialien“ |
| 06/07/2002 | allgemeine Hochschulreife
Schuldorf Bergstraße in Seeheim-Jugenheim |

Danksagung

Ein ganz besonderer Dank geht an meinen Doktorvater Prof. Dr. Michael Vogel, der mir die Forschung an dem spannenden Thema der Wasserdynamik ermöglicht hat. Ich möchte ihm außerdem für seine Offenheit, sein Vertrauen und seine Geduld mir gegenüber danken. Für die gute kooperative Zusammenarbeit möchte ich Dr. Martin Brodrecht, Prof. Dr. Gerd Buntkowsky, Dr. Izaskun Cambarro Palacios, Dr. Silvina Cerveny und Melanie Reuhl danken. Ein besonderer Dank geht auch an Dr. Alexei Privailov für die gemeinsame erfolgreiche Forschung an schnell ionenleitenden Festkörpern. Außerdem möchte ich Edda Klotz und Simon Schoner, für die hervorragenden wissenschaftlichen Beiträge, im Rahmen derer Masterarbeiten danken, die ich betreuen durfte. Herzlich danken will ich auch Dominik Demuth für seine kollegiale Hilfsbereitschaft.

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Alle wörtlichen und paraphrasierten Zitate wurden angemessen kenntlich gemacht. Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.
